与面向21世纪教材《多媒体CAI物理化学》配套

# 硕士生入学考试

# 物理化学

## 重点热点导引与解题训练

傅玉普／主编

WULI HUAXUE

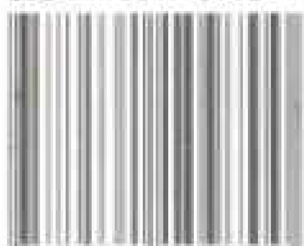



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

与面向21世纪教材《多媒体CAI物理化学》配套



责任编辑／张凤




ISBN 7-5611-0970-9／O·129 定价：38.00元

硕士生入学考试

# 物理化学

## 重点热点导引与解题训练


傅玉普　主编

郝　策　纪　敏　管宪文
田福平　任素贞　蒋　山　编



大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学重点热点导引与解题训练/傅玉普主编. 一大连:大连理工大学出版社,2001.7
ISBN 7-5611-0970-9

Ⅰ.物… Ⅱ.傅… Ⅲ.物理化学-研究生-入学考试-习题 Ⅳ.O64-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第22379号

大连理工大学出版社出版发行
大连市凌水河　邮政编码　116024
电话:0411-4708842　传真:0411-4701466
E-mail:dutp@mail.dlptt.ln.cn
URL:http://www.dutp.com.cn
大连理工大学印刷厂印刷

开本:787毫米×960毫米　1/16　字数:544千字　印张:28.75
印数:1—4000册
2001年7月第1版　2001年7月第1次印刷

责任编辑:张　凤　责任校对:张香平
封面设计:孙宝福

定价:38.00元

# 内容简介

本书是一本独具特色的考研参考书，它可引导你抓住本课程考研试题的重点及热点。采用本书备考可取得事半功倍的效果。

本书包括：化学热力学基础、相平衡热力学、相平衡状态图、化学平衡热力学、统计热力学基础、化学动力学基础、界面层的热力学及动力学、胶体分散系统及粗分散系统、电解质溶液的性质、电化学系统的热力学及动力学、物理化学实验共十一章。其中前十章各章均包括：基本原理及公式、考试重点及热点、典型例题、真题剖析、综合练习题及综合练习题答案六部分。物理化学实验一章包括100余道模拟试题及答案。附录部分收录15所院、校、所最近几年硕士生入学考试试卷29份。

本书也可作为与面向21世纪课程教材《多媒体CAI物理化学》(第二版，傅玉普主编)的配套教学参考书，供高等理工科、师范院校的化学、化工、石油、轻工、冶金等专业正在学习物理化学课程的大学生学习参考。

本书另有与之配套的电子版(光盘，另行出版)，它可以在校园网上运行。该光盘可供各校图书馆及各省、市图书馆购买，供读者在校园网或馆网上阅读。

# 前　　言

随着经济迅速全球化，知识经济已成为时代特征，它标志着世界各国经济发展的竞争，实质上已成为人才总量和人才素质的竞争。面对21世纪我国经济的发展，除了需要大量的具有本、专科学历的人才外，更需要大量的具有研究生学历的高层次和高素质的人才。近两年开始，国家对大学生及研究生每年的招生数量均以较高的递增速率实行扩招，报考研究生的人数越来越多。为了备考，考生们需要各考试科目的备考参考书，其中政治、外语、高等数学公共课已有不少参考书出版，但专业考试科目的备考参考书却十分缺乏。为了满足备考物理化学的考生的需要，我们编写了本书，在21世纪伊始之际，把它奉献给报考有关专业研究生的考生，我们感到万分喜悦和欣慰。

本书各章分成如下六部分：

**基本原理及公式**——简要地介绍了本章的基本原理及公式。这部分内容的编写主要依据高等学校工科本科的教学基本要求，并注意到基本原理及公式和有关概念的更新；同时努力全面、准确贯彻国家标准，力争内容处理上的标准化、规范化。

**考试重点及热点**——在收集研究了国内15所高等院校及科研院所最近几年硕士生入学物理化学试题的基础上，结合编者历年拟定本校硕士生入学试题的体会和多年的本科生物理化学课程教学经验，归纳出若干条考试重点及热点，供考生备考时参考。

**典型例题**——选编了具有一定代表性、综合性、启发性的例题，这些例题是考研中常见的以计算题、推导（或证明）题、读（或作）图题为主的题型，相当于模拟试题。全书选编典型例题约150道。除给出[题解]外，还给出[导引]，帮助考生通过解题掌握如何概括解题要点、解题关键、解题思路及解题方法，以达到举一反三、触类旁通的目的。

**真题剖析**——从所收集的各校、院、所的考研试题中选出70余道具有普遍性、出现概率较大的题型的题目，给出[题解]的同时又加以[剖析]，帮助考生总结考试的知识点所在，合理借鉴，用以指导考生备考，会使考生受到很大裨益。

**综合练习题**——借鉴各校、院、所历年考研试题的题型模式，模拟了600余道

各类题型的试题，其中包括是非题、选择题、填空题、计算题、问答题、推导(或证明)题、读(或作)图题等。这类题型特点是对物理化学课程教学基本要求具有较高的覆盖率。能够帮助考生点面结合，全面备考。

**综合练习题答案**——给出全部综合练习题的答案(对其中的计算题还给出简要解题过程)。

此外，考虑到某些学校考研试题中还包括实验内容，故单列一章物理化学实验，模拟了100余道实验试题(其中包括某些学校以往的试题)，并给出答案。

鉴于目前大多数高等工科院校硕士生入学物理化学试题中均未包括量子力学和结构化学内容，故本书对该两部分内容暂不列入。

附录中有：

**物理化学的量及单位**——帮助考生熟悉国家标准(GB3100～3102－93)对物理化学中常用的物理量和单位的标准化及规范化的要求。

**硕士研究生入学考试物理化学试题选登**——收集了15所院、校、所最近几年的硕士生入学试题(卷)共29份，将原文选登在附录中。供考生研究各校不同专业考研试题的内容范围、深广度要求、题型模式、分数分布等加以借鉴，以利备考。

**推荐的备考参考书书目**——常用的物理化学教材、物理化学解题指导及物理化学实验教材。

**大连理工大学硕士生入学考试物理化学课程考试大纲**——供报考大连理工大学的考生参考。

**本书还有配套的可以在网上运行的光盘(2001年底另行出版)，欢迎各校图书馆购买；该光盘可在校园网上运行。**

本书还可供高等理、工科、师范院校的化学、化工、轻工、石油、冶金等专业正在学习物理化学课程的大学生学习参考。

参加本书编写工作的有：

田福平(第一、四章)，管宪文(第二、三、四章)，郝策(第五章)，任素贞(第六章)，纪敏(第七、八章)，蒋山(第九、十章)，傅玉普(全书各章基本原理及公式、考试重点及热点、第十一章、附录)。由傅玉普主编。

感谢各校提供考研试题的老师们！

全书疏漏难免，望广大读者赐教。

编者　于大连理工大学

2001年1月

# 本书所用符号

## 一、主要物理量符号

### 拉丁文字母

$A$　亥姆霍兹函数，截面面积，接触面面积，界面面积

$\mathcal{A}$　化学亲和势

$A_r$　相对原子质量

$a$　活度，范德华参量

$B$　维里系数

$b$　质量摩尔浓度，范德华参量，吸附平衡常数

$C$　热容，组分数，分子浓度

$c_B$　物质 B 的量浓度或 B 的浓度

$D$　扩散系数，切变速度

$d$　直径

$E$　能量，活化能，电极电势

$E_{MF}$　电池电动势

$e$　电子电荷

$F$　自由度数，法拉第常量

$f$　自由度数，活度因子

$G$　吉布斯函数，电导

$g$　统计权重（简并度），重力加速度

$H$　焓

$h$　普朗克常量，高度

$I$　电流，离子强度，光强度，转动惯量

$J$　转动量子数，分压商

$j$　电流密度

$K$　平衡常数，电导池常数

$K^{\ominus}$　标准平衡常数

$k_f$　凝固点下降系数

$k_b$　沸点升高系数

$k$　玻尔兹曼常量，反应速率系数，亨利系数，吸附速率系数

$k_0$　指[数]前参量

$L$　阿伏加德罗常量，长度

$l$　长度，距离

$M$　摩尔质量

$M_r$　相对摩尔质量

$m$　质量

$N$　系统数目

$N$　粒子数

$n$　物质的量，反应级数，量子数，折光指数，体积粒子数

$P$　概率因子，概率

$p$　压力

$p^{\ominus}$　标准状态压力，$p^{\ominus}=100$ kPa

$\tilde{p}$　逸度

$Q$　热量，电量

$q$　粒子配分函数

$R$　摩尔气体常量，电阻，半径

$r$　半径，距离，摩尔比

$S$　熵，物种数

$s$　铺展系数

$T$　热力学温度

$t_{1/2}$　半衰期

$t$　摄氏温度，时间，迁移数

$U$　热力学能，能量

$u$　离子电迁移率

| 符号 | 意义 |
| --- | --- |
| $u_r$ | 相对速率 |
| $V$ | 体积 |
| $v$ | 振动量子数,速度 |
| $W$ | 功,分布的微态数 |
| $w$ | 质量分数 |
| $x$ | 物质的量分数,转化率 |
| $z$ | 离子价数,电荷数 |
| $y$ | 物质的量分数(气相) |
| $Z$ | 系统配分函数,碰撞数 |

**希腊文字母**

| 符号 | 意义 |
| --- | --- |
| $\alpha$ | 反应级数,电离度 |
| $\beta$ | 反应级数 |
| $\Gamma$ | 表面过剩物质的量,吸附量 |
| $\gamma$ | 活度因子 |
| $\delta$ | 距离,厚度 |
| $\varepsilon$ | 能量,介电常数 |
| $\zeta$ | 动电电势 |
| $\eta$ | 粘度,超电势 |
| $\Theta$ | 特征温度 |
| $\theta$ | 覆盖度,接触角,散射角,角度 |
| $\kappa$ | 电导率,德拜参量 |
| $\Lambda_m$ | 摩尔电导率 |
| $\lambda$ | 波长 |
| $\mu$ | 化学势,折合质量,焦-汤系数 |
| $\nu$ | 化学计量数,频率 |
| $\xi$ | 反应进度 |
| $\dot{\xi}$ | 化学反应转化速率 |
| $\Pi$ | 渗透压,表面压力 |
| $\rho$ | 体积质量,电阻率 |
| $\sigma$ | 表面张力,面积,碰撞截面,波数 |
| $\tau$ | 时间 |
| $\upsilon$ | 反应速率 |
| $\varphi$ | 体积分数,逸度因子,渗透因子,角度,电势 |
| $\phi$ | 量子效率,相数 |
| $\Phi$ | 分子波函数 |
| $\Psi$ | 波函数 |
| $\psi$ | 波函数 |
| $\Omega$ | 系统总微态数 |

## 二、符号的上标

| 符号 | 意义 |
| --- | --- |
| * | 纯物质,吸附位 |
| $\ominus$ | 标准态 |
| $\neq$ | 活化态,过渡态,激发态 |

## 三、符号的下标

| 符号 | 意义 |
| --- | --- |
| A | 物质 A |
| aq | 水溶液 |
| B | 物质 B,偏摩尔 |
| b | 沸腾 |
| c | 燃烧,临界态 |
| d | 分解,扩散,解吸 |
| e | 电子 |
| ex | 外 |
| eq | 平衡 |
| f | 生成 |
| fus | 熔化 |
| g | 气态 |
| $H$ | 定焓 |
| $i$ | $i=1,2,3,\cdots$ |
| $j$ | $j=1,2,3,\cdots$ |
| l | 液态 |
| $m$ | 质量 |
| m | 摩尔 |
| n | 核 |
| $p$ | 定压 |
| r | 转动,反应,可逆,对比,相对,半径 |
| $S$ | 定熵 |
| su | 环境 |
| s | 固态 |
| sln | 溶液 |
| sub | 升华 |
| $T$ | 定温 |

t 平动

trs 晶型转化

$U$ 定热力学能

$V$ 定容

v 振动

vap 蒸发

$x$ 物质的量分数

Y 物质 Y

Z 物质 Z

## 四、符号的侧标

(A) 物质 A

(B) 物质 B

($c$) 物质的量浓度

(g) 气体

(l) 液体

(s) 固体

(cr) 晶体

(gm) 气体混合物

(pgm) 完全(理想)气体混合物

(STP) 标准状况(标准温度压力即 0 ℃,101 325 Pa)

($T$) 热力学温度

($x$) 物质的量分数

(Y) 物质 Y

(Z) 物质 Z

(α) 相态

(β) 相态

## 五、数学符号

def 定义,如 $a \overset{\text{def}}{=\!=} b$,$a$ 以 $b$ 为定义

$\langle\rangle$ 平均值

d 微分

$\partial$ 偏微分

$\Delta$ 有限增量

$\int$ 积分

$\approx$ 约等于

$\propto$ 正比于

$\to$ 趋近于

$\sum_{i=1}^{n} a_i \equiv a_1 + a_2 + \cdots + a_n$

$\prod_{i=1}^{n} a_i \equiv a_1 \cdot a_2 \cdot \cdots \cdot a_n$

$\Delta x$ $x$ 的有限增量

$\delta f$ $f$ 的无限小量

ln 自然对数

lg 以 10 为底对数

$\exp(x) = e^x$

lim 极限

$\Rightarrow$ 推断

$\neq$ 不等于

$\leqslant$ 小于或等于(不用 $\leq$)

$\geqslant$ 大于或等于(不用 $\geq$)

$\gg$ 远大于

$\ll$ 远小于

max 最大

min 最小

$|a|$ $a$ 的绝对值或 $a$ 的模

$\infty$ 无穷[大]或无限[稀]

$n!$ $n$ 的阶乘

# 目　　录

# 第一章　化学热力学基础

## 基本原理及公式

1. 热力学基本概念

(1) 系统和环境

系统——热力学研究的对象(是大量分子、原子、离子等物质微粒组成的宏观集合体)。系统与系统之外的周围部分存在边界。

环境——与系统通过物理界面(或假想的界面)相隔开并与系统密切相关的周围部分。

系统分为三类：

(i)　敞开系统——系统与环境之间通过界面既有物质的质量传递也有能量(以热和功的形式)的传递。

(ii)　封闭系统——系统与环境之间通过界面只有能量的传递，而无物质的质量传递。因此封闭系统中物质的质量是守恒的。

(iii)　隔离系统——系统与环境之间既无物质的质量传递亦无能量的传递。因此隔离系统中物质的质量是守恒的，能量也是守恒的。

(2) 系统的宏观性质

热力学系统是大量分子、原子、离子等微观粒子组成的宏观集合体。这个集合体所表现出来的集体行为，如 $p$、$V$、$T$、$U$、$H$、$S$、$A$、$G$ 等叫热力学系统的宏观性质(或简称热力学性质)。

宏观性质分为两类：强度性质——与系统中所含物质的量无关，无加和性(如 $p$、$T$ 等)；广度性质——与系统中所含物质的量有关，有加和性(如 $V$、$U$、$H$… 等)，而

$$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质}} = \text{强度性质}, \quad \text{如 } V_m = \frac{V}{n},\ \rho = \frac{m}{V} \text{ 等。}$$

(3) 相的定义

相的定义是：系统中物理性质及化学性质均匀的部分。

系统中根据其中所含相的数目，可分为均相系统(或叫单相系统)——系统

中只含一个相;**非均相系统**(或叫**多相系统**)——系统中含有一个以上的相。

(4) 系统的状态和状态函数

系统的**状态**是指系统所处的样子。热力学中采用系统的宏观性质来描述系统的状态,所以系统的宏观性质也称为系统的**状态函数**。

(i) 对于一定量的组成不变的均相流体系统,系统的任意一个宏观性质是另外两个独立的宏观性质的函数。这一结论是由实验结果得到的,可以表示为

$$Z = f(x,y)$$

即系统的两个宏观性质 $x$、$y$ 值确定了,系统的状态就确定了,则系统的任一宏观性质(状态函数)$Z$ 均有确定的值。

(ii) 当系统的状态变化时,状态函数的改变量只决定于系统的始态和终态,而与变化的过程或途径无关。即

系统变化时其状态函数的改变量=系统终态的函数值-系统始态的函数值

(5) 热力学平衡态

系统在一定环境条件下,经过足够长的时间,其各部分可观测到的宏观性质都不随时间而变;此后将系统隔离,系统的宏观性质仍不改变,此时系统所处的状态叫**热力学平衡态**。

热力学系统,必须同时实现以下几个方面的平衡,才能建立热力学平衡态:

(i) **热平衡**——系统各部分的温度 $T$ 相等;若系统不是绝热的,则系统与环境的温度也要相等。

(ii) **力平衡**——系统各部分的压力 $p$ 相等;系统与环境的边界不发生相对位移。

(iii) **相平衡**——系统中的各个相可以长时间共存,即各相的组成和数量不随时间而变。

(iv) **化学平衡**——若系统各物质间可以发生化学反应,则达到平衡后,系统的组成不随时间改变。

(6) 系统的变化过程与途径

① 过程与途径

**过程**——在一定环境条件下,系统由始态变化到终态的经过。

**途径**——系统由始态变化到终态所经历的过程的总和。

系统的变化过程分为 $p$、$V$、$T$ **变化过程**,**相变化过程**,**化学变化过程**。

**可逆过程**——设系统按照过程 $L$ 由始态 $A$ 变到终态 $B$,环境由始态 Ⅰ 变到终态 Ⅱ,假始能够设想一过程 $L'$,使系统和环境都恢复到原来的状态,则原来过程 $L$ 称为**可逆过程**。反之,如不可能使系统和环境都完全复原,则原过程 $L$ 称为

不可逆过程。

可逆过程的特点：

(i)　在整个过程中系统内部无限接近于平衡；

(ii)　在整个过程中，系统与环境的相互作用无限接近于平衡，因此过程的进展无限缓慢；环境的温度、压力与系统的温度、压力相差甚微，可看做相等，即

$$T_{su} = T; \quad p_{su} = p$$

(iii)　系统和环境能够由终态沿着原来的途径从相反方向步步回复，直到都恢复到原来状态。

② 几种主要的 $p$、$V$、$T$ 变化过程

(i)　定温过程

若过程的始态、终态的温度相等，且过程中的温度恒等于环境的温度，即 $T_1 = T_2 = T_{su}$，此过程叫定温过程。

角标"su"表示"环境"。

而定温变化，仅是 $T_1 = T_2$，过程中温度可不恒定。

(ii)　定压过程

若过程的始态、终态的压力相等，且过程中的压力恒等于环境的压力，即 $p_1 = p_2 = p_{su}$，此过程叫定压过程。

而定压变化，仅有 $p_1 = p_2$，过程中压力可不恒定。

(iii)　定容过程

系统状态变化过程中体积保持恒定，$V_1 = V_2$，此为定容过程。

(iv)　绝热过程

系统状态变化过程中，与环境间的能量传递仅可能有功的形式，而无热的形式，即 $Q = 0$，叫绝热过程。

(v)　循环过程

系统由始态经一连串过程又回复到始态的过程叫循环过程。

循环过程中，所有的状态函数的改变量均为零，如 $\Delta p = 0$，$\Delta T = 0$，$\Delta U = 0$ 等。

(vi)　对抗恒定外压过程

系统在体积膨胀的过程中所对抗的环境的压力 $p_{su} = Const$。

(vii)　自由膨胀过程（向真空膨胀）

③ 相变化过程与饱和蒸气压

(i)　相变化过程

在通常条件下，系统的稳定聚集态有气态、液态和固态。固态及液态统称为

**凝聚相**，以符号“cd”表示。气体及液体的共同点是有流动性，因此统称为**流体相**，以符号“fl”表示。通常用符号 g、l、s 及 cr 分别表示气态、液态、固态及晶态。例如 $H_2O(g)$ 表示水蒸气。

相变化过程是指系统中发生的聚集态的变化过程。如液体的汽化、气体的液化、液体的凝固、固体的熔化、固体的升华、气体的凝华以及固体的不同晶型间的转化等。

(ii)　饱和蒸气压

在一定温度下，当液（或固）体与其蒸气达成液（或固）、气相平衡时，此时气相的压力则称为该液（或固）体在该温度下的**饱和蒸气压**，简称**蒸气压**。

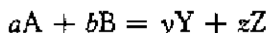
蒸气压等于外压时的温度称液体的**沸点**；100.325 kPa 下的沸点叫**正常沸点**；100 kPa 下的沸点叫**标准沸点**。例如水的正常沸点为100 ℃，标准沸点为 99.67 ℃。按 GB3102.8—93的规定，标准状态压力 $p^{\ominus}=100\ \text{kPa}$。

④ 实际气体的液化及临界性质

实际气体液化为液体是遵循着一定规律的。气体加压液化所允许的最高温度称为**临界温度**，以 $T_c$ 表示，高于此温度的液体无论加多大压力均不能使该气体液化；气体在临界温度时发生液化所需的最小压力称为**临界压力**，以 $p_c$ 表示；物质在临界温度、临界压力下的摩尔体积称为**临界摩尔体积**，以 $V_{m,c}$ 表示。$T_c$、$p_c$、$V_{m,c}$ 称为物质的临界参数。它是物质固有的一种特性参数。物质处于临界温度、临界压力下的状态称为**临界状态**。处于临界状态的流体气、液不可区分，观测不到相界面的存在。温度、压力超出临界状态温度、压力的流体称为**超临界流体**。

⑤ 化学变化过程与反应进度

一个化学反应，如



$$aA + bB = yY + zZ$$

可简写成

$$\sum_R(-\nu_R R) = \sum_P \nu_P P$$

式中，$\nu_R$、$\nu_P$ 分别为反应物 R 及产物 P 的化学计量数。

上式还可写成更简单的形式：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中，B 为参与化学反应的物质（代表反应物 A、B 或产物 Y、Z，可以是分子、原子或离子）；$\nu_B$ 称为 B 的**化学计量数**，它是一个量纲一的量。$\nu_B$ 对反应物为负，对生成物为正，即 $\nu_A=-a$，$\nu_B=-b$，$\nu_Y=y$，$\nu_Z=z$。

若设 $n_{B,0}$ 与 $n_B$ 分别表示反应前（$\xi=0$）后（$\xi=\xi$）B 的物质的量，则 $n_B-n_{B,0}$

$= \nu_B\xi, dn_B = \nu_B d\xi$，于是

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B \quad 或 \quad \Delta\xi = \nu_B^{-1}\Delta n_B$$

式中，$\xi$ 为反应进度，其单位为 mol。$\Delta\xi = 1$ mol 叫做化学反应进行了1 mol 的反应进度。

**2. 热与功**

（1）热与功的定义

热的定义：由于系统与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式。以符号 $Q$ 表示。$Q > 0$ 表示环境向系统供热，$Q < 0$ 表示环境从系统吸热。

功的定义：由于系统与环境之间压力差或其他机、电"力"的存在引起的能量传递形式。以符号 $W$ 表示。$W > 0$ 表示环境对系统做功，$W < 0$ 表示环境从系统得功。

（2）体积功与非体积功

功有多种形式，通常涉及的是体积功，它是系统发生体积变化时的功，定义为

$$\delta W \xlongequal{\text{def}} - p_{su} dV$$

式中，$p_{su}$ 为环境的压力。

$$W = \sum \delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV$$

对恒外压过程（$p_{su} = Const$），有

$$W = -p_{su}(V_2 - V_1)$$

对可逆过程，因有 $p = p_{su}$，$p$ 为系统的压力，则有

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

理想气体定温可逆变化过程

$$W_r = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

体积功以外的其他功，如本课程中涉及到的电功、表面功等，叫**非体积功**，以符号 $W'$ 表示。

**3. 热力学能**

热力学能以符号 $U$ 表示，它是系统的状态函数。若系统从状态1变到状态2，则过程的热力学能增量为

$$\Delta U = U_2 - U_1 \xlongequal{\text{def}} W（封闭，绝热）$$

上式即为热力学能的定义式。

对热力学能的微观解释：热力学系统是由大量的运动着的微观粒子（分子、原子、离子等）所组成的，所以系统的热力学能从微观上可理解为系统内所有的粒子的动能（粒子的平动能、转动能、振动能）和势能（粒子间的相互作用能）以及粒子内部的动能与势能的总和，而不包括系统的整体的动能和整体的势能。

要注意，不能把对热力学能的微观解释作为热力学能的定义。

对于一定量、一定组成的均相流体，其热力学能是任意两个独立状态参数的函数，如

$$U = f(T,V)$$

则其全微分为

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

对一定量纯理想气体，则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad 或 \quad U = f(T)$$

即，一定量纯理想气体的热力学能只是温度的单值函数。

**4. 热力学第一定律**

对封闭系统，热力学第一定律的数学表达式为

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$$

或

$$\Delta U = Q + W$$

即，封闭系统热力学能的改变量在量值上等于过程中环境传给系统的热与功的总和。

式中的 $W$ 包括体积功与非体积功的总和。若 $W' = 0$，则 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{su}\mathrm{d}V$。

**5. 焓**

焓以符号 $H$ 表示，它是系统的状态函数，定义为

$$H \xlongequal{\mathrm{def}} U + pV$$

对于一定量、一定组成的均相流体，系统的焓是任意两个独立状态参数的函数，如

$$H = f(T,p)$$

则其全微分为

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

对一定量纯理想气体，则有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad 或 \quad H = f(T)$$

即，一定量纯理想气体的焓只是温度的单值函数。

**6. 热容**

(1) 热容的定义

热容的定义是：系统在给定条件(如定压或定容)下，及 $W' = 0$，没有相变化，没有化学变化时，升高单位热力学温度时所吸收的热。以符号 $C$ 表示。即

$$C(T) \xlongequal{\text{def}} \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$$

(2) 摩尔热容

摩尔热容以符号 $C_{\mathrm{m}}$ 表示，定义为

$$C_{\mathrm{m}}(T) = \frac{C(T)}{n}$$

式中，$n$ 为系统所含的物质的量。

热容与升温过程中系统的体积或压力是否改变有关，故有

**定容摩尔热容**　$C_{V,\mathrm{m}} = \dfrac{\delta Q_{V,\mathrm{m}}}{\mathrm{d}T} = \left(\dfrac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_V$

**定压摩尔热容**　$C_{p,\mathrm{m}} = \dfrac{\delta Q_{p,\mathrm{m}}}{\mathrm{d}T} = \left(\dfrac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p$

对理想气体　$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$

摩尔热容与温度的关系的经验式有

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

或

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + c'T^{-2}$$

**7. 热力学第一定律在单纯 $p$、$V$、$T$ 变化及相变化中的应用**

(1) 单纯 $p$、$V$、$T$ 变化($W' = 0$ 时)

① 定容过程

$$W = 0, \quad \Delta U = Q_V$$

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$(真实气体、液体、固体定容过程；理想气体任意 $p$、$V$、$T$ 变化过程)

② 定压过程

$$W = -p_{\mathrm{su}}(V_2 - V_1), \quad \Delta H = Q_p$$

$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$(真实气体、液体、固体定压过程；理想气体任意 $p$、$V$、$T$ 变

化过程）

③ 理想气体定温过程

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

$$Q = -W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

④ 绝热过程

$$Q = 0, \quad \Delta U = W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T$$

对理想气体绝热过程，不管过程是否可逆该式均适用。

对理想气体绝热可逆过程有

$$pV^{\gamma} = Const;\ Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Const;\ TV^{\gamma-1} = Const;\ \gamma \xlongequal{\text{def}} \frac{C_p}{C_V}$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{nR}{1-\gamma}(T_1 - T_2)$$

(2) 相变化（$W' = 0$ 时）

① 相变热及相变化的 $\Delta H$ 值

相变化过程吸收或放出的热量即为相变热。

系统的相变化在定温、定压下进行时，相变热在量值上等于相变焓

$$Q_p = \Delta_\alpha^\beta H$$

② 相变化过程的体积功

若系统在定温、定压下由 α 相变到 β 相，则相变化过程的体积功

$$W = -p(V_\beta - V_\alpha)$$

若 β 为气相，α 为凝聚相（液相或固相），因为

$$V_\beta \gg V_\alpha$$

则
$$W \approx -pV_\beta$$

若气相可视为理想气体，则有

$$W = -pV_\beta = -nRT$$

③ 相变化过程的 $\Delta U$

$$\Delta U = Q_p + W$$

或
$$\Delta U = \Delta H - p(V_\beta - V_\alpha)$$

或 β 相为气相，且为理想气体，则

$$\Delta U = \Delta H - pV_\beta = \Delta H - nRT$$

**8. 热力学第一定律在化学变化中的应用**

(1) 化学反应的摩尔热力学能[变]和摩尔焓[变]

**化学反应的摩尔热力学能[变]**$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta U}{\Delta n_B}$

**化学反应的摩尔焓[变]**$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta H}{\Delta n_B}$

(2) 物质的热力学标准态的规定

气体的标准态:不管是纯气体B或气体混合物中的组分B,都是温度为$T$、压力为$p^\ominus$下并表现出理想气体特性的气体纯物质B的(假想)状态。

液体(或固体)的标准态:不管是纯液体B或是液体混合物中的组分B,都是温度$T$、压力$p^\ominus$下液体(或固体)纯物质B的状态。

(3) 化学反应的标准摩尔焓[变]

**化学反应的标准摩尔焓[变]** $\Delta_r H_m^\ominus(T) \stackrel{\text{def}}{=\!=} \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B,\beta,T)$

式中,$H_m^\ominus(B,\beta,T)$为$T$、$p^\ominus$下物质B其相态为β的摩尔焓的绝对值。

(4) 热化学方程式

注明具体反应条件($T$、$p$、相态、焓变)的化学反应方程式——**热化学方程式**。

(5) 盖斯定律

一个化学反应不管是一步完成或分为数步完成,反应的总标准摩尔焓[变]是相同的——**盖斯定律**。

(6) 反应的标准摩尔焓[变]的计算

① 标准摩尔生成焓的定义

在温度$T$,由参考状态的单质(在$T$、$p^\ominus$下的稳定状态)生成物质B时的标准摩尔焓[变](生成反应的$\nu_B = +1$)以符号$\Delta_f H_m^\ominus(B,\beta,T)$表示——**标准摩尔生成焓**。

② 利用$\Delta_f H_m^\ominus(B,\beta,T)$计算$\Delta_r H_m^\ominus(T)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B,\beta,T)$$

③ 标准摩尔燃烧焓的定义

在温度$T$,物质B完全氧化($\nu_B = -1$)成相同温度下、指定产物的标准摩尔焓[变]。用符号$\Delta_c H_m^\ominus(B,\beta,T)$表示——**标准摩尔燃烧焓**。

④ 用$\Delta_c H_m^\ominus(B,\beta,T)$计算$\Delta_r H_m^\ominus(T)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B,\beta,T)$$

⑤ 反应的标准摩尔焓[变]与温度的关系

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K}) + \int_{298.15\ \text{K}}^{T} \sum \nu_B C_{p,m}(B,\beta)\text{d}T$$

上式用在298.15 K～$T$ 的温度区间各参与反应的物质无相变化的情况下。

⑥ 反应的标准摩尔焓[变]与标准摩尔热力学能[变]的关系

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r U_m^{\ominus}(T) + RT\sum_B \nu_B(g)$$

**9. 节流膨胀和焦耳-汤姆孙效应**

较高压力下的流体(气体或液体)经多孔塞(或节流阀)向较低压力方面绝热膨胀的过程叫**节流膨胀**。

(1) 节流过程的特点

节流过程的特点是定焓过程。

即 $$H_1 = H_2 \quad \text{或} \quad \Delta H = 0$$

(2) 焦-汤系数

节流过程中,系统的温度随压力的变化率,定义为**焦-汤系数**,即

$$\mu_{J\text{-}T} \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

因为 $\partial p < 0$

所以 $\mu_{J\text{-}T} < 0$ 表示流体经节流后温度升高;

$\mu_{J\text{-}T} > 0$ 表示流体经节流后温度降低;

$\mu_{J\text{-}T} = 0$ 表示流体经节流后温度不变。

**10. 热力学第二定律的经典表述**

**克劳休斯(R. J. E. Clausius)说法**(1850年):不可能把热由低温物体传到高温物体,而不留下其他变化。

**开尔文(L. Kelvin)说法**(1851年):不可能从单一热源吸热使之完全转化为功,而不留下其他变化。

热力学第二定律的各种说法的实质都是:断定一切实际过程都是不可逆的。

**11. 熵的定义**

熵以符号 $S$ 表示,它是系统的状态函数,广度量。定义为

$$dS \xlongequal{\text{def}} \frac{\delta Q_r}{T}$$

式中,$\delta Q_r$ 为可逆过程中系统吸收的微量热。

对熵的微观解释:熵值是系统内部物质分子运动的无序度(或叫混乱度)的量度。系统的无序度愈大,则其熵值愈高。

**12. 热力学第二定律的数学表达式**

封闭系统,热力学第二定律的数学表达式为

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{\delta Q_r}{T_{su}} \quad \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix}$$

式中，$T_{su}$ 为环境的温度，对可逆过程采用等号，且 $T_{su}=T$（系统温度）；对不可逆过程采用不等号，与不等号相反的关系是违背热力学第二定律的。

**13. 熵增原理及熵判据**

（1）熵增原理

$$\mathrm{d}S_{绝热} \geqslant 0 \ \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix} \quad 或 \quad \Delta S_{绝热} \geqslant 0 \ \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix}$$

即当系统经绝热过程由某一状态到达另一状态时，它的熵不减少；熵在绝热可逆过程中不变，经绝热不可逆过程后增加。这称为**熵增原理**。

（2）熵判据

$$\mathrm{d}S_{隔离} \geqslant 0 \ \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix} \quad 或 \quad \Delta S_{隔离} \geqslant 0 \ \begin{matrix}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{matrix}$$

上式称为**熵判据**。其含义是：

(i) 使隔离系统发生的任一可设想的微小变化时，若 $\mathrm{d}S_{隔离}=0$，则该隔离系统处于平衡态；

(ii) 导致隔离系统熵增大的过程有可能自发发生（自发过程是指：不需要环境做功就能自动发生的过程，一切自发过程都是不可逆的）。

**14. 环境熵变的计算**

$$\mathrm{d}S_{su} = \frac{-\delta Q_{sy}}{T_{su}} \quad 或 \quad \Delta S_{su} = -\int \frac{\delta Q_{sy}}{T_{su}}$$

式中，$\delta Q_{sy}$ 是系统从环境吸收的微量热量，所以（$-\delta Q_{sy}$）相当于环境从系统吸收的微量热。若环境的温度保持不变，则

$$\Delta S_{su} = -\frac{Q_{sy}}{T_{su}}$$

**15. 系统熵变的计算**

系统熵变计算的基本公式是

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \mathrm{d}S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$

（1）$p$、$V$、$T$ 变化熵变的计算

① 液体或固体的 $p$、$V$、$T$ 变化

定压变温过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}\mathrm{d}T}{T}$$

若 $C_{p,\mathrm{m}}$ 视为常数，将式积分，得

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

**定容变温过程**

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T}$$

若 $C_{V,\mathrm{m}}$ 视为常数，将式积分，可得

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

**定温下，$p$、$V$ 变化过程**　应用第二定律及第一定律可以导出 $\mathrm{d}S_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$。此处只需指出固体和液体的 $\Delta S_T$ 比较小，一般可以忽略。例如，对一定量固体或液体：

$p_1, V_1, T_1$ —($\Delta S = ?$)→ $p_2, V_2, T_2$

$p_1, V_1, T_1$ —($\Delta S_p$)→ $p_1, V', T_2$ —($\Delta S_T$)→ $p_2, V_2, T_2$

$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_T \approx \Delta S_p$$

② 理想气体的 $p$、$V$、$T$ 变化

$$\Delta S = n\left(C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = n\left(C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = n\left(C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{p_2}{p_1} + C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{V_2}{V_1}\right)$$

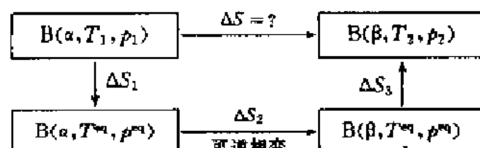
（2）相变化熵变的计算

① 在相平衡温度、压力下的相变

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{\mathrm{m}}(\text{相变焓})}{T}$$

② 非相平衡温度、压力下的相变

非相平衡温度、压力下的相变，是不可逆的相变过程。则需寻求可逆途径进行计算。如



则 $$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

寻求可逆途径的依据：(i)途径中的每一步必须可逆；(ii)途径中每步的 $\Delta S$ 计算有相应的公式可利用；(iii)有相应于每步 $\Delta S$ 计算式所需的数据。

**16. 热力学第三定律**

(1) 热力学第三定律的经典表述

**能斯特(W. Nernst)**假设(1906年)：随着绝对温度趋于零，凝聚系统定温反应的熵变趋于零。

**普朗克(M. Planck)**进一步假设(1911年)：凝聚态纯物质完美晶体在0 K 的熵值为零。

(2) 热力学第三定律的数学表达式

根据能斯特假设或普朗克假设，热力学第三定律的数学表达式可写成：

$$\lim_{T\to 0}\Delta S(T) = 0 \quad \text{或} \quad S^*(0\ \mathrm{K}) = 0$$

**17. 规定摩尔熵和标准摩尔熵**

根据热力学第二定律，$S(T) - S(0\ \mathrm{K}) = \int_{0\ \mathrm{K}}^{T} \frac{\delta Q_r}{T}$，又根据热力学第三定律 $S^*(0\ \mathrm{K})=0$，可以得出物质 B 的**规定摩尔熵**

$$S_m(\mathrm{B},T) = \int_{0\ \mathrm{K}}^{T} \frac{\delta Q_r}{T}$$

物质 B 处于标准状态的规定摩尔熵又叫**标准摩尔熵**，记做 $S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,T)$，其单位是 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

已知物质 B 的 $S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,298.15\ \mathrm{K})$，及 $C_{p,m}(\mathrm{B})$ 可算得任意温度 $T$ 的 $S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,T)$

$$S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,T) = S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,298.15\ \mathrm{K}) + \int_{298.15\ \mathrm{K}}^{T} \frac{C_{p,m}(\mathrm{B})\mathrm{d}T}{T}$$

**18. 化学反应熵变的计算**

可利用物质 B 的标准摩尔熵数据计算化学反应的熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,T)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} S_m^\ominus(\mathrm{B},\beta,298.15\ \mathrm{K})$$

及 $$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) + \int_{298.15\ \mathrm{K}}^{T} \frac{\sum \nu_{\mathrm{B}} C_{p,m}(\mathrm{B})\mathrm{d}T}{T}$$

上式用在298.15 K～$T$ 温度区间各参与反应的物质无相变化的情况下。

**19. 亥姆霍兹函数和吉布斯函数**

(1) 亥姆霍兹函数和吉布斯函数的定义

亥姆霍兹(Helmholtz)函数：

$$A \xlongequal{\text{def}} U - TS$$

吉布斯(Gibbs)函数：

$$G \xlongequal{\text{def}} H - TS$$

$A$ 和 $G$ 都是系统的状态函数，广度量。

(2) 亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据

应用热力学第一定律和第二定律可以得出，封闭系统定温、定容过程：

$$\Delta A_{T,V} \leqslant W' \quad \begin{matrix}\text{自发过程}\\ \text{可逆过程}\end{matrix}$$

若 $W' = 0$，则有

$$\Delta A_{T,V} \leqslant 0 \quad \begin{matrix}\text{自发过程}\\ \text{可逆过程}\end{matrix}$$

封闭系统定温、定压过程：

$$\Delta G_{T,p} \leqslant W' \quad \begin{matrix}\text{自发过程}\\ \text{可逆过程}\end{matrix}$$

若 $W' = 0$，则有

$$\Delta G_{T,p} \leqslant 0 \quad \begin{matrix}\text{自发过程}\\ \text{可逆过程}\end{matrix}$$

以上各式分别叫亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据。它表明，在定温定容(或定温定压)且无非体积功的情况下，系统可能发生的变化只能是 $\Delta A_{T,V} = 0$(或 $\Delta G_{T,p} = 0$) 及 $\Delta A_{T,V} < 0$(或 $\Delta G_{T,p} < 0$) 的变化；等号用于可逆过程，不等号用于自发过程(不可逆过程)。换句话说，系统在定温定容(或定温定压)及无非体积功的条件下趋向的平衡态是亥姆霍兹函数(或吉布斯函数)有极小值的状态。

**20. 热力学函数间的关系**

(1) 热力学基本方程

对于由两个独立的状态函数足以确定系统状态的封闭系统，发生可逆的微变时，热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$
$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$
$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$$
$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

上式中，分别加上 $dS = 0, dV = 0; dS = 0, dp = 0; dT = 0, dV = 0; dT = 0, dp = 0$ 等条件可以得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

(2) 麦克斯韦关系式

由热力学基本方程出发，根据二元函数二阶偏微商的关系，可以得出

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

以上各式叫麦克斯韦(Maxwell)关系式。每个麦克斯韦关系式表示的是系统在同一状态的两种变化率量值相等。它的应用价值在于：将不易由实验直接测定的热力学函数偏微商与容易由实验直接测定的 $p$、$V$、$T$ 间的偏微商联系起来，就可以用后者代替前者，使所得到的热力学函数关系式易于由实验直接测定。

(3) 热力学状态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

(4) 吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_V = \frac{-U}{T^2}; \qquad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{-H}{T^2}$$

**21. 各类变化中 $\Delta A$ 及 $\Delta G$ 的计算**

(1) 定温的 $p$、$V$ 变化过程 $\Delta A$、$\Delta G$ 的计算

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p$$

以上二式适用于封闭系统、$W' = 0$、气体、液体、固体的定温变化。

对理想气体，$pV = nRT$ 代入以上二式，则得

$$\Delta A_T = \Delta G_T = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

由 $A$ 及 $G$ 的定义对定温过程有

$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$$

以上二式适用于封闭系统、$W'=0$、气、液、固体的定温变化(包括 $p$、$V$ 变化、相变化及化学变化)。

(2) 相变化的 $\Delta A$ 及 $\Delta G$ 的计算

① 定温、定压下的可逆相变

可应用式 $\Delta G_T=\Delta H-T\Delta S$, $\Delta A_T=\Delta U-T\Delta S$

② 不可逆相变

计算不可逆相变的 $\Delta A$ 及 $\Delta G$ 时,如同本章中关于不可逆相变的 $\Delta S$ 计算方法一样,需设计一条可逆的途径进行计算,途径中包括可逆的 $p$、$V$、$T$ 变化步骤及可逆的相变化步骤,步骤如何选视所给数据而定。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 单纯 $p$、$V$、$T$ 变化过程、相变化过程(或两种变化过程的综合)的状态函数的改变量 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta A$、$\Delta G$ 的计算及过程量 $Q$、$W$ 的计算。

(2) 化学变化过程中反应的标准摩尔焓[变]$\Delta_r H_m^\ominus(T)$、反应的标准摩尔热力学能[变]$\Delta_r U_m^\ominus(T)$ 以及反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 的计算。

(3) 利用热力学函数的基本关系式即热力学基本方程、麦克斯韦关系式,焓、熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数的定义式;热力学函数 $Z(=V,U,H,S,A,G)=f(x,y)$ 的全微分式,以及热容、焦-汤系数等的定义式推导或证明热力学公式或热力学结论。

**【考试热点】**

(1) 系统的状态、状态函数及状态函数的性质。

(2) 热力学平衡态。

(3) 可逆过程的定义及特点。

(4) 热力学能的定义及其微观解释。

(5) 热力学第一定律的文字表述及公式表达。

(6) 隔离系统热力学能守恒。

(7) 一定量理想气体的热力学能及焓只是温度的函数。

(8) 对气体、液体、固体(包括混合物)标准态的规定。

(9) 反应的热力学能[变]及反应的焓[变]的定义。

(10) 反应的标准摩尔焓[变]的定义。

(11) 物质B的标准摩尔生成焓[变]及物质B的标准摩尔燃烧焓[变]的定义。

(12) 反应的标准摩尔焓[变]与反应的标准热力学能[变]的关系。

(13) 节流过程的特点。

(14) 焦-汤系数的定义;利用 $\mu_{J-T}>0$ 或 $\mu_{J-T}<0$ 说明节流后温度变化的情况。

(15) 卡诺定理。

(16) 热力学第二定律的经典表述及公式表达。

(17) 熵增原理。

(18) 熵判据及其应用条件。

(19) 热力学第三定律的经典表述及公式表达。

(20) 熵与混乱度。

(21) 热力学基本方程的表达式及应用条件。

(22) 由热力学基本方程分别加上相应条件(如定容,定熵;定压,定熵;定容,定温;定压,定温)得到的偏微熵与相应的热力学函数的关系。

## 典型例题

**例 1** 10 mol 理想气体由 25 ℃、1.0 MPa 膨胀到 25 ℃、0.1 MPa,设过程为:

(1) 自由膨胀;

(2) 对抗恒外压力 0.1 MPa 膨胀;

(3) 定温可逆膨胀。

试计算三种膨胀过程中系统对环境做的功。

[题解] 体积功的计算公式 $W=-\int p_{su}\mathrm{d}V$

(1) $W=0\quad(p_{su}=0)$

(2) $W=-p_{su}\Delta V=-p_{su}nRT(1/p_1-1/p_2)=$
$-0.1\ \text{MPa}\times10\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times$
$298.15\ \text{K}\times(1/0.1\ \text{MPa}-1/1.0\ \text{MPa})=-22.30\ \text{kJ}$

(3) $W=-nRT\ln(V_2/V_1)=nRT\ln(p_2/p_1)=-57.05\ \text{kJ}$

[导引] 由计算结果可知,虽然三个过程的初态相同,终态也相同,但不同过程中的功不相等。这是因为 $W$ 不是状态函数,其值与过程有关。

**例 2** 298 K 时,将 0.05 kg 的 $N_2$ 由 0.1 MPa 定温可逆压缩到 2 MPa,试计算此过程的功。如果被压缩了的气体在反抗外压力为 0.1 MPa 下做定温膨胀再回到原来状态,问此过程的功又是多少?

[题解] $n=50\ \text{g}/28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=1.79\ \text{mol}$

定温可逆压缩

$W_1 = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} =$

$1.79\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\ln\frac{2\ \text{MPa}}{0.1\ \text{MPa}} = 13.29\ \text{kJ}$

若反抗外压力 0.1 MPa 定温膨胀

$W_2 = -p_{su}(V_2' - V_2) = -p_{su}\left(\frac{nRT}{p_2'} - \frac{nRT}{p_2}\right) =$

$-0.1\times 10^6\ \text{Pa}\times 1.79\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times$

$298\ \text{K}\times\left(\frac{1}{0.1\ \text{MPa}} - \frac{1}{2\ \text{MPa}}\right) = -4.21\ \text{kJ}$

$W_1 + W_2 \neq 0$

[导引] 封闭系统由一个过程从始态($A$)到达终态($B$),再由另一个过程从终态($B$)回到同一个始态($A$),整个循环过程状态函数的改变量应为零;本题中,系统经历两个不同途径组成的循环过程由始态经过终态又回到始态,功的加和不为零,说明功是过程量,其值与过程有关。

**例 3** 某理想气体,其 $C_{V,m} = 20\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,现有该气体 10 mol 处于 283 K,采取下列不同途径升温至 566 K。试计算各个过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$,并比较之。

(1) 体积保持不变;

(2) 系统与环境无热交换;

(3) 压力保持不变。

[题解] (1) $\text{d}V = 0,\ W = 0$

$Q_V = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) =$

$10\ \text{mol}\times 20\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times(566 - 283)\ \text{K} = 56.6\ \text{kJ}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) =$

$10\ \text{mol}\times(20 + 8.314)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times(566 - 283)\ \text{K} =$

$80.129\ \text{kJ}$

(2) $Q = 0$

$\Delta U_2 = \Delta U_1 = 56.6\ \text{kJ}$

$\Delta H_2 = \Delta H_1 = 80.129\ \text{kJ}$

$W = \Delta U_2 = 56.6\ \text{kJ}$

(3) $\text{d}p = 0,\ \Delta U_3 = \Delta U_1 = 56.6\ \text{kJ}$

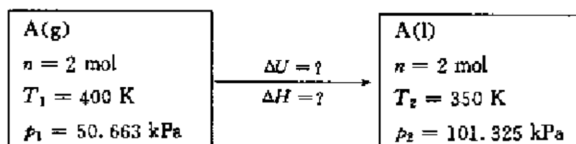
$Q_p = \Delta H = 80.129\ \text{kJ}$

$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V = -p(V_2 - V_1) = -nRT_2 + nRT_1 =$

$nR(T_1 - T_2) = -23.529\ \text{kJ}$

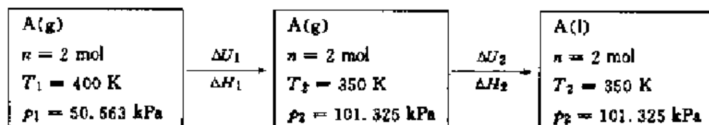
［导引］ 热力学能 $U$ 和焓 $H$ 是状态函数，只要系统变化前后的始、终态一定，则不论经历何种过程，其 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 一定。本题中虽然始、终态不明确，但理想气体的 $U$ 和 $H$ 都只是温度的函数，即对理想气体只要始、终态温度一定，则不同过程的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 相同。而 $W$ 和 $Q$ 不是状态函数，其值与过程有关，所以上述三个不同过程的 $W$ 和 $Q$ 分别不同。

**例 4** 试求下列过程的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$：




已知液体 A 的正常沸点为 350 K，此时的汽化焓 $\Delta_{vap}H_m = 38\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。A 蒸气的平均定压摩尔热容 $C_{p,m} = 30\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。（蒸气视为理想气体）

［题解］ 设计变化途径如下：




$\Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) =$

$\qquad 2\ \text{mol} \times 30\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (-50)\ \text{K} = -3.00\ \text{kJ}$

$\Delta H_2 = n \times (-\Delta_{vap}H_m) = -2\ \text{mol} \times 38\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -76\ \text{kJ}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-76 - 3.0)\ \text{kJ} = -79\ \text{kJ}$

$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + \Delta H_2 - \Delta(pV) =$

$\qquad nC_{V,m}(T_2 - T_1) + \Delta H_2 + nRT_2 \approx$

$\qquad 2\ \text{mol} \times (30 - 8.314)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (350 - 400)\ \text{K} -$

$\qquad 76 \times 10^3\ \text{J} + 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 350\ \text{K} = -72.35\ \text{kJ}$

或　$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - (pV_{g,l}) = \Delta H + nRT_1 =$

$\qquad -79\ \text{kJ} + 2 \times 8.314 \times 400 \times 10^{-3}\ \text{kJ} = -72.35\ \text{kJ}$

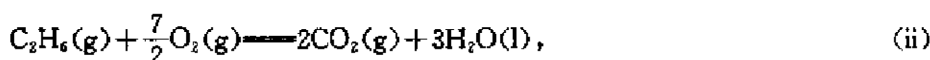
［导引］ 本题的变化过程既包括 $pVT$ 变化又包括相变化，两种变化过程交织在一起，难以求出变化过程的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$。为此将该变化过程分解为两步，一步为单纯的 $pVT$ 变化，一步为单纯的定温定压下的可逆相变化，从而利用状态函数的改变量与过程无关的特性，求得 $\Delta U = \Delta U_1(pVT\ \text{变化}) + \Delta U_2(\text{相变化})$，$\Delta H = \Delta H_1(pVT\ \text{变化}) + \Delta H_2(\text{相变化})$。

**例 5** 根据下列数据，求乙烯 $C_2H_4(g)$ 在 298.15 K 的标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓：



$C_2H_4(g)+H_2(g)\longrightarrow C_2H_6(g)$, (i)

$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}(298.15\ K)=-137\ kJ\cdot mol^{-1}$



$C_2H_6(g)+\frac{7}{2}O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+3H_2O(l)$, (ii)

$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}(298.15\ K)=-1\ 560\ kJ\cdot mol^{-1}$



$C(石墨)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)$, (iii)

$\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}(298.15\ K)=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$



$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$, (iv)

$\Delta_r H_{m,4}^{\ominus}(298.15\ K)=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

[题解] (iii)式×2+(iv)式×3−(i)式−(ii)式得 $C_2H_4(g)$的生成反应：



$$2H_2(g)+2C(石墨)\longrightarrow C_2H_4(g)$$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=?$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_2H_4,g,298.15\ K)=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=2\Delta_r H_{m,iii}^{\ominus}+3\Delta_r H_{m,iv}^{\ominus}-\Delta_r H_{m,i}^{\ominus}-\Delta_r H_{m,ii}^{\ominus}=52.6\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(i)式+(ii)式−(iv)式得 $C_2H_4(g)$的燃烧反应：



$$C_2H_4(g)+3O_2(g)\longrightarrow 2CO_2+2H_2O(l)$$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=?$

则

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(C_2H_4,g,298.15\ K)=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=\Delta_r H_{m,i}^{\ominus}+\Delta_r H_{m,ii}^{\ominus}-\Delta_r H_{m,iv}^{\ominus}=-1\ 411.2\ kJ\cdot mol^{-1}$$

[导引] 本题为利用盖斯定律，即由化学计量方程式的线性组合分别得出 $C_2H_4(g)$的生成反应和燃烧反应，求得各自化学反应在 298.15 K 的标准摩尔反应焓，分别为 $C_2H_4(g)$的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ K)$ 及标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}(298.15\ K)$。

**例 6** 求下列反应在 393.15 K 的反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(393.15\ K)$：



$$C_2H_5OH(g)+HCl(g)\longrightarrow C_2H_5Cl(g)+H_2O(g)$$

已知数据见表 1-1。

**表 1-1**

| 物 质 | $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ K)/(kJ\cdot mol^{-1})$ | $C_{p,m}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$ |
|---|---|---|
| $C_2H_5Cl(g)$ | −105.00 | $13.07+188.5\times10^{-3}(T/K)$ |
| $H_2O(g)$ | −241.84 | $30.00+10.71\times10^{-3}(T/K)$ |
| $C_2H_5OH(g)$ | −235.30 | $19.07+212.7\times10^{-3}(T/K)$ |
| $HCl(g)$ | −92.31 | $26.53+4.62\times10^{-3}(T/K)$ |

[题解]

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{C_2H_5OH,g,298.15\ K}) - \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{HCl,g,298.15\ K}) + \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{C_2H_5Cl,g,298.15\ K}) + \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,g,298.15\ K}) = -19.23\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(393.15\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) + \int_{T_1}^{T_2}\sum \nu_B C_{p,m}(\mathrm{B})\mathrm{d}T$$

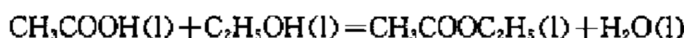
$$\sum \nu_B C_{p,m}(\mathrm{B}) = -2.53\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} - 18.09\times 10^{-3}\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}(T/\mathrm{K})$$

则

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(393.15\ \mathrm{K}) = -19.23\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + \int_{298.15\ \mathrm{K}}^{393.15\ \mathrm{K}}[-2.53\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} - 18.09\times 10^{-3}\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}(T/\mathrm{K})]\mathrm{d}T = -20.06\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

[导引]　本题为已知 298.15 K 时参与反应各物质的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$，利用基希霍夫公式求算任意温度下化学反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$。但需注意变温区间内参与反应各物质无相变化，当伴随有相变化时，还需把相变焓考虑进去。

**例 7**　已知反应



$\mathrm{CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l)=CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)}$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -9.20\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\mathrm{CH_3COOH(l)}$ 的 $\Delta_c H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -874.54\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\mathrm{C_2H_5OH(l)}$ 的 $\Delta_c H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -1\ 366\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\mathrm{CO_2(g)}$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -393.51\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\mathrm{H_2O(l)}$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -285.83\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

求算 $\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CH_3COOC_2H_5,l,298.15\ K}) = ?$

[题解]　先由给定的反应及 $\mathrm{CH_3COOH(l)}$，$\mathrm{C_2H_5OH(l)}$ 的标准摩尔燃烧焓求出 $\mathrm{CH_3COOC_2H_5(l)}$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}(\mathrm{CH_3COOC_2H_5,l,298.15\ K})$，即

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(\mathrm{CH_3COOC_2H_5,l,298.15\ K}) = \Delta_c H_m^{\ominus}(\mathrm{CH_3COOH,l,298.15\ K}) + \Delta_c H_m^{\ominus}(\mathrm{C_2H_5OH,l,298.15\ K}) - \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -874.54\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} - 1\ 366.91\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + 9.20\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -2\ 232.22\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

即　$\mathrm{CH_3COOC_2H_5(l)+5O_2(g)=4CO_2(g)+4H_2O(l)}$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = -2\ 232.22\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

再由该反应求得 $\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CH_3COOC_2H_5,l,298.15\ K})$：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = 4\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CO_2,g,298.15\ K}) +$$

$4\ \Delta_f H_m^{\ominus}$ ($H_2O$,l,298.15 K)－

$\Delta_f H_m^{\ominus}$ ($CH_3COOC_2H_5$,l,298.15 K)

得　$\Delta_f H_m^{\ominus}$ ($CH_3COOC_2H_5$,l,298.15 K)＝

$4\ \Delta_f H_m^{\ominus}$ ($CO_2$,g,298.15 K)＋$4\ \Delta_f H_m^{\ominus}$ ($H_2O$,l,298.15 K)－

$\Delta_r H_m^{\ominus}$ (298.15 K)＝

$[4\times(-393.51)+4\times(-285.83)-(-2\ 232.22)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=$

$-485.14\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

［导引］　注意掌握物质的$\Delta_c H_m^{\ominus}$、$\Delta_f H_m^{\ominus}$的定义，并能利用$\Delta_c H_m^{\ominus}$及$\Delta_f H_m^{\ominus}$求取反应的$\Delta_r H_m^{\ominus}$。

**例 8**　气相反应 A(g)＋B(g)══Y(g)在 500 ℃，100 kPa 进行时，$Q$、$W$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$、$\Delta_r U_m^{\ominus}$各为多少？并写出计算过程。

已知数据见表 1-2。

**表 1-2**

| 物　质 | $\Delta_f H_m^{\ominus}$ (298.15 K)/(kJ · mol$^{-1}$) | $C_{p,m}$ /(J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| A(g) | －235 | 19.1 |
| B(g) | 52 | 4.2 |
| Y(g) | －241 | 30.0 |

（$C_{p,m}$ 的适用范围为 25 ℃～800 ℃）

［题解］　$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})=\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{B},\beta,298.15\ \mathrm{K})=$

$[(-241)-(-235)-52]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=$

$-58\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(773.15\ \mathrm{K})=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})+\int_{298.15\ \mathrm{K}}^{773.15\ \mathrm{K}}\sum \nu_B C_{p,m}(\mathrm{B})\mathrm{d}T$$

$$\sum \nu_B C_{p,m}(\mathrm{B})=6.7\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

则　$\Delta_r H_m^{\ominus}(773.15\ \mathrm{K})=-54.82\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$Q=\Delta_r H_m^{\ominus}(773.15\ \mathrm{K})=-54.82\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r U_m^{\ominus}(T)=\Delta_r H_m^{\ominus}(T)-\left[\sum \nu_B(\mathrm{g})\right]RT=-48.39\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$W=-(pV_g)=\left[\sum \nu_B(\mathrm{g})\right]RT=6.43\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

［导引］　本题考察盖斯定律的应用及化学反应的$\Delta_r H_m^{\ominus}$和$\Delta_r U_m^{\ominus}$的关系。

**例 9**　某气体的状态方程为$pV_m=RT+bp$，式中$b$是只与气体的性质、温度有关的常数。试证明该气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{RT^2}{(V_m-b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_V$$

［证明］　由热力学基本方程$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$及麦克斯韦关系式可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{i}$$

因
$$V_m\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R + b\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + p\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_V$$

所以
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R + p\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_V}{V_m - b} \tag{ii}$$

将式(ii)代入式(i)，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT + pT\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_V}{V_m - b} - p \tag{iii}$$

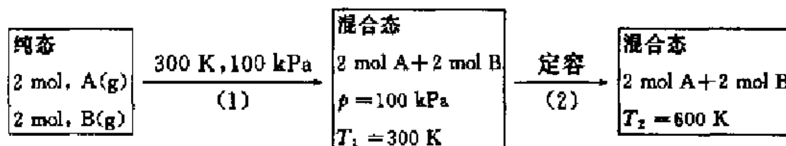
将 $p = RT/(V_m - b)$ 代入式(iii)，得证

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT^2}{(V_m - b)^2}\left(\frac{\partial b}{\partial T}\right)_V$$

［导引］ 此题证明的关键是从热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ 及麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 出发，结合 $pV_m = RT + bp$ 进行推演，得到最终结果。

**例 10** 在 300 K，100 kPa 下，2 mol A 和 2 mol B 的理想气体定温、定压混合后，再定容加热到 600 K。求整个过程的 $\Delta S$ 为若干？已知 $C_{V,m,A} = 1.5R$，$C_{V,m,B} = 2.5R$。

**［题解］**




$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$，$n = 2$ mol

$\Delta S_1 = 2nR\ln(2V/V) = 2nR\ln 2$

$\Delta S_2 = (1.5nR + 2.5nR)\ln(T_2/T_1) = 4nR\ln 2$

所以

$\Delta S = 6nR\ln 2 = (6\times 2\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\ln 2 = 69.15\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

［导引］ 本题第一步的 $\Delta S_1$ 为理想气体定温定压下的混合熵，相当于发生混合的气体分别在定温条件下的降压过程，第二步可视为两种理想气体分别进行定容升温过程，计算本题的关键是掌握理想气体各种变化过程熵变的计算公式。

**例 11** 2 mol 某理想气体，其定容摩尔热容 $C_{V,m} = 1.5\,R$，由 500 K、405.2 kPa 的始态，依次经历下列过程：

(1) 恒外压 202.6 kPa 下，绝热膨胀至平衡态；

(2) 再可逆绝热膨胀至 101.3 kPa；

(3) 最后定容加热至 500 K 的终态。

试求整个过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 及 $\Delta S$。

[题解]　(1) $Q_1 = 0$，$\Delta U_1 = W_1$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{su}\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$1.5(T_2 - T_1) = \frac{p_2T_1}{p_1} - T_2$$

代入 $p_1 = 405.2$ kPa，$p_2 = 202.6$ kPa，得

$$T_2 = \frac{4}{5}T_1 = 400 \text{ K}$$

(2) $Q_2 = 0$，　$T_3 = T_2\left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$，　$\frac{1-\gamma}{\gamma} = \frac{1-5/3}{5/3} = -\frac{2}{5}$

$$T_3 = T_2(2)^{-0.4} = 303 \text{ K}$$

(3) $\Delta V = 0$，$W_3 = 0$

$$Q_3 = \Delta U_3 = nC_{V,m}(T_4 - T_3) =$$

$$\left[2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (500 - 303)\right] \text{J} = 4.91 \text{ kJ}$$

$$p_4 = p_3\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{500}{303} \times 101.3\right) \text{kPa} = 167.1 \text{ kPa}$$

整个过程

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 4.91 \text{ kJ}, \quad \Delta U = 0, \quad \Delta H = 0,$$

$Q + W = \Delta U$，故 $W = -Q = -4.91$ kJ

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_4} = \left(2 \times 8.314\ln\frac{405.2}{167.1}\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 14.75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

[导引]　本题的变化过程为单纯 $pVT$ 变化，其中 $U$、$H$ 和 $S$ 是状态函数，而理想气体的 $U$ 和 $H$ 都只是温度的函数，始、终态温度未变，故 $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$。$\Delta S$ 的计算可利用理想气体定温过程的公式。本题关键为 $Q$ 和 $W$ 的计算，因为 $Q$ 和 $W$ 是过程量，必须依据过程中的每一步进行分步计算。本题型是考研题中常见的。

**例 12**　计算 2 mol 镉从 25 ℃加热至 727 ℃的熵变化。已知：镉的正常熔点为 321 ℃，$\Delta_{fus}H_m = 6\,108.64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$，相对原子质量为 112.4，$C_{p,m}(\text{Cd,l}) = 29.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{Cd,s}) = (22.48 + 10.318 \times 10^{-3}T/K) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

[题解]　在 25 ℃～727 ℃的温度区间，金属镉将发生熔化现象，可设计如

下过程：

| 2 mol, Cd(s)<br>101.325 kPa, 25 ℃ | —— $\Delta S$ ——→ | 2 mol, Cd(l)<br>101.325 kPa, 727 ℃ |
|---|---|---|
| ↓ $\Delta S_1$ | | ↑ $\Delta S_3$ |
| 2 mol, Cd(s)<br>101.325 kPa, 321 ℃ | —— $\Delta S_2$ ——→ | 2 mol, Cd(l)<br>101.325 kPa, 321 ℃ |

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(\mathrm{s})\mathrm{d}T}{T} =$$

$$\int_{298.15\ \mathrm{K}}^{594.15\ \mathrm{K}} [2(22.48 + 10.318 \times 10^{-3} T/\mathrm{K})\mathrm{d}T]\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} =$$

$$37.61\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}}{T} = \frac{(2 \times 6\ 108.64)\ \mathrm{J}}{594.15\ \mathrm{K}} = 20.56\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

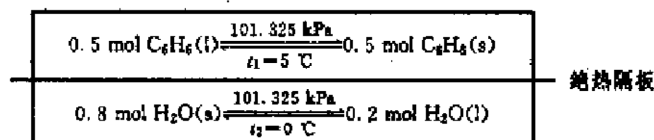
$$\Delta S_3 = \int_{594.15\ \mathrm{K}}^{1\ 000.15\ \mathrm{K}} \frac{nC_{p,m}(\mathrm{l})\mathrm{d}T}{T} = \int_{594.15\ \mathrm{K}}^{1\ 000.15\ \mathrm{K}} \left(2 \times 29.71\ \frac{\mathrm{d}T}{T}\right)\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} =$$

$$30.94\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 89.11\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

［导引］ 本题为定压变温过程，但在变温区间内存在相变，所以必须将整个途径分解为 $pVT$ 变化过程和可逆相变过程，依据公式分步计算其熵变，最后利用状态函数的特点加和求得。

**例 13** 有系统如下图所示




已知在 101.325 kPa 下，苯(s)及冰的熔点分别为 5 ℃及 0 ℃，苯(s)和冰在各自熔点时的熔化焓分别为 9 916 $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$和 6 004 $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$。$C_{p,m}$(苯,s)＝122.59 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，水的 $C_{p,m}(\mathrm{H_2O,l})$＝75.38 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，容器及隔板绝热良好，系统的始态如图所示。当用导热隔板取代绝热隔板，整个系统达到平衡后，计算该变化过程系统的 $\Delta S$ 为若干？

［题解］ 假设冰全部熔化，苯(l)完全凝固，平衡后温度为 $t$，则

$$\Delta H = 0.8\ \mathrm{mol} \times \Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}(\text{冰}) + 1\ \mathrm{mol} \times C_{p,m}(\text{水})(t - t_2) -$$

$$0.5\ \mathrm{mol} \times \Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}(\text{苯},\mathrm{s}) + 1\ \mathrm{mol} \times C_{p,m}(\text{苯},\mathrm{s})(t - t_1) = 0$$

由上式可得 $t = 3.878$ ℃，故假设合理(0 ℃ < 3.878 ℃ < 5 ℃)。

$$\Delta S(\text{苯}) = -\frac{0.5\ \mathrm{mol} \times \Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}(\text{苯},\mathrm{s})}{T_{\mathrm{f}}(\text{苯})} + 1\ \mathrm{mol} \times C_{p,m}(\text{苯},\mathrm{s})\ln\frac{T}{T_{\mathrm{f}}(\text{苯})} =$$

$-18.32\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$$\Delta S(\text{水})=\frac{0.8\ \mathrm{mol}\times\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}(\text{冰})}{T_{\mathrm{f}}(\text{冰})}+1\ \mathrm{mol}\times C_{p,\mathrm{m}}(\text{水})\ln\frac{T}{T_{\mathrm{f}}(\text{水})}=$$

$18.64\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S=\Delta S(\text{苯})+\Delta S(\text{水})=0.33\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

[导引] 本题难点在于确定变化的终态(即由 $\Delta H=0$,确定平衡后的终态温度 $t=3.878$ ℃)。然后需明确在始、终态之间,系统内的两部分苯和水都有 $p$、$V$、$T$ 变化和相变化,需分步计算熵变。

**例14** $C_2H_5OH(g)$ 脱水制乙烯反应:$C_2H_5OH(g)\rightarrow C_2H_4(g)+H_2O(g)$,在 800 K 时进行,根据表1-3数据求反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ (800 K)。

表1-3

| 物　质 | $\dfrac{S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})}{\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}$ | $\dfrac{C_{p,m}(\mathrm{B})}{\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}$ | $\dfrac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$ | $\dfrac{T_b^*}{\mathrm{K}}$ |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| $C_2H_5OH(l)$ | 282.0 | 111.46 | 38.92 | 351.15 |
| $C_2H_5OH(g)$ | | 71.10 | | |
| $H_2O(l)$ | | 75.30 | 40.60 | 373.15 |
| $H_2O(g)$ | 69.94 | 33.57 | | |
| $C_2H_4(g)$ | 219.45 | 43.56 | | |

[题解]

$$S_m^{\ominus}(C_2H_5OH,g,800\ \mathrm{K})=\left(282.0+111.46\ln\frac{351.15}{298.15}+\frac{38\ 920}{351.15}+71.1\ln\frac{800}{351.15}\right)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=469.7\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_m^{\ominus}(C_2H_4,g,800\ \mathrm{K})=\left(219.45+43.56\ln\frac{800}{298.15}\right)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=262.44\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_m^{\ominus}(H_2O,g,800\ \mathrm{K})=\left(69.94+75.30\ln\frac{373.15}{298.15}+\frac{40\ 600}{373.15}+33.57\ln\frac{800}{373.15}\right)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=221.22\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(800\ \mathrm{K})=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}S_m^{\ominus}(\mathrm{B},800\ \mathrm{K})=14.0\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

[导引] 公式 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)=\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})+\int_{298.15\ \mathrm{K}}^{T}\frac{\sum\nu_{\mathrm{B}}C_{p,m}\mathrm{d}T}{T}$ 必须在 298.15 K ～ $T$ 温度区间各参与反应物质无相变时使用。若在此温度区间内存在相变,则需对发生相变的物质的熵变单独计算,再利用公式 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)=\sum\nu_{\mathrm{B}}S_m^{\ominus}(\mathrm{B},\beta,T)$ 计算。

**例15** 苯在正常沸点353 K 时摩尔汽化焓为30.75 kJ·mol$^{-1}$。今将353 K，101.325 kPa 下的1 mol 液态苯向真空定温蒸发变为同温同压的苯蒸气(设为理想气体)。

(1) 求此过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta A$ 和 $\Delta G$；

(2) 应用有关原理，判断此过程是否为不可逆过程。

［题解］ (1) 定温可逆相变与向真空蒸发(不可逆相变)的终态相同，故两种变化途径的状态函数变化相等，即

$\Delta G = \Delta G' = 0$

$\Delta H = \Delta H' = 1\ \text{mol} \times 30.75\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.75\ \text{kJ}$

$\Delta S = \Delta S' = \dfrac{\Delta H'}{T} = \dfrac{30.75 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{353\ \text{K}} = 87.11\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta U = \Delta U' = \Delta H' - p\Delta V = \Delta H' - nRT =$

$30.75\ \text{kJ} - (1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 353\ \text{K}) = 27.82\ \text{kJ}$

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 27.82\ \text{kJ} - 353\ \text{K} \times 87.11 \times 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -2.93\ \text{kJ}$

向真空蒸发，$p_{su} = 0$，故 $W = 0$

因 $\Delta U = Q + W$

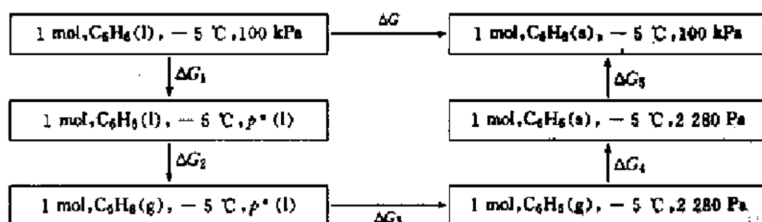
所以 $Q = \Delta U = 27.82\ \text{kJ}$

(2) 由(1)的计算结果可知，$\Delta A_T < W$，故过程不可逆。

［导引］ 本题判断过程是否可逆，不能用 Gibbs 函数判据。原因在于虽然过程的始态和终态的温度、压力相同，但在变化过程中压力并不恒定，所以应用定温下的亥姆霍兹函数判据。本题具有较强的综合性，是考研题中出现概率较大的题型。

**例 16** 已知 1 mol，−5 ℃，100 kPa 的过冷液态苯完全凝固为−5 ℃，100 kPa 固态苯的熵变化为−35.5 J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$，固态苯在−5 ℃时的蒸气压为 2 280 Pa；摩尔熔化焓为 9 874 J·mol$^{-1}$，计算过冷液态苯在−5 ℃时的蒸气压。

［题解］ 设计如下可逆途径




在−5 ℃时

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S =$

$[-9\ 874 - 268.15 \times (-35.5)]\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -354.7\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$，

$\Delta G_1 \approx 0$，$\Delta G_5 \approx 0$，$\Delta G_2 = 0$，$\Delta G_4 = 0$

$$\Delta G = \Delta G_3 = \int_{p^*(l)}^{p^*(s)} V\mathrm{d}p = nRT \ln \frac{p^*(s)}{p^*(l)}$$

$$\ln \frac{p^*(s)}{p^*(l)} = \frac{\Delta G}{nRT} = \frac{-354.7\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 268.15\ \mathrm{K}} = -0.1591,$$

$p^*(l) = 2.68\ \mathrm{kPa}$

[导引] 本题为凝聚相之间的不可逆相变。且题中已给出固态苯发生可逆汽化时的温度和压力，则液态苯在 −5 ℃ 时的饱和蒸气压可通过在始态和终态之间设计可逆的 $pVT$ 变化过程和可逆的相变化过程来求得。另，在计算中将 $\Delta G_1$ 及 $\Delta G_5$ 忽略掉，因为定温下 $\Delta G_T = \int V\mathrm{d}p$，对凝聚相，当压力变化不大时，$\Delta G$ 很小，$\Delta G_1$ 和 $\Delta G_5$ 其数量级仅是 $\Delta G_3$ 的 1% 左右，且 $\Delta G_1$ 与 $\Delta G_5$ 符号相反，$\Delta G_1 + \Delta G_5 \approx 0$。

**例 17** 试从热力学基本方程出发，证明理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$。

**[证明]** 由热力学基本方程 $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 代入上式，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

由理想气体状态方程 $V = \frac{nRT}{p}$，得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}$$

故理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \times \frac{V}{T} + V = 0$

[导引] 应用热力学基本方程及 Maxwell 关系式，证明或推导一些热力学公式或结论是考研试题中常见的题型。

**例 18** 在下列情况下，1 mol 理想气体在 27 ℃定温膨胀，从 50 $\mathrm{dm^3}$ 至 100 $\mathrm{dm^3}$，求过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 及 $\Delta S$。

(1) 可逆膨胀；

(2) 膨胀过程所做的功等于最大功的 50%；

(3) 向真空膨胀。

**[题解]** (1) 理想气体定温可逆膨胀

$$\Delta U = 0,\quad \Delta H = 0$$

$$Q_r = -W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = 1\ 728.85\ \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = 5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) $Q = -W = 50\%W_r = 864.44\ \text{J}$

$\Delta S = 5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$， $\Delta U = 0$， $\Delta H = 0$

(3) $Q = 0$， $W = 0$， $\Delta U = 0$， $\Delta H = 0$

$\Delta S = 5.76\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

［导引］ 本题涉及两个重要概念：其一为封闭系统经不同过程由同一始态到达同一终态，状态函数的改变量相同，而 $Q$ 和 $W$ 是过程量，其数值与过程有关；其二为本题第二问中，膨胀过程所做最大功就是定温可逆膨胀过程所做的功。

**例 19** 由 $C_p$ 与 $C_V$ 的定义式，推导证明：$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，并证明对理想气体 $C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$

［证明］ 由 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$，$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

则

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

再由 $\text{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \text{d}V$

在定压下，上式两边同时除以 $\text{d}T$，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

则

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

若为理想气体，则 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

所以

$$C_p - C_V = nR$$

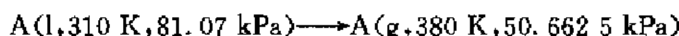
$$C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$$

［导引］ 证明此题，要考虑到如下几个知识点：(i) 从 $C_p$、$C_V$ 的定义式出

**例 20** 已知纯 A(l)液体，$\Delta_{vap}H_m = 40\ kJ \cdot mol^{-1}$，其饱和蒸气压与温度的关系为 $\ln \frac{p_A^*}{p^\ominus} = -\frac{4\ 811}{T/K} + 13.154\ 0$，$C_{p,m}(A,l) = 75\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，$C_{p,m}(A,g) = (30 + 10^{-2}T/K)\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$S_m^\ominus(A,g,380\ K) = 174.35\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

(1) 计算 A(l,360 K)的 $p_A^*(360\ K) = ?$

(2) 计算下述过程的 $\Delta U_m$、$\Delta H_m$、$\Delta S_m$、$\Delta G_m$、$\Delta A_m$。



A(l,310 K,81.07 kPa)⟶A(g,380 K,50.662 5 kPa)

假定 A(g)为理想气体，并忽略温度变化对 A(l)体积的影响。

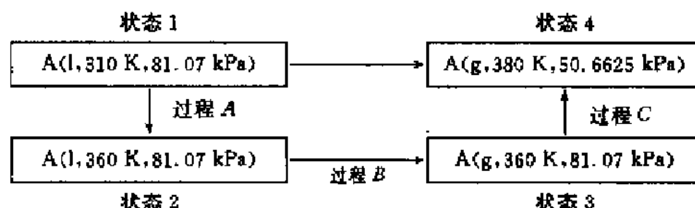
[题解]

(1) 将 $T = 360$ K 代入 $p_A^*$ 与 $T$ 的关系式，

$$\ln \frac{p_A^*}{10^5\ Pa} = -\frac{4\ 811}{360\ K/K} + 13.154\ 0 = -0.209\ 9$$

$$p_A^*(360\ K) = 81\ 070\ Pa = 81.07\ kPa$$

(2) 过程为不可逆，设计如下可逆途径计算：




$\Delta H_m$ 的计算

$$\Delta H_m = \Delta H_{m,A} + \Delta H_{m,B} + \Delta H_{m,C}$$

$$\Delta H_{m,A} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(A,l)dT = C_{p,m}(A,l) \times (T_2 - T_1) =$$

$$75\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (360\ K - 310\ K) = 3\ 750\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{m,B} = \Delta_{vap}H_m = 40\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{m,C} = \int_{360\ K}^{380\ K} C_{p,m}(g)dT = \int_{360\ K}^{380\ K} [(30 + 10^{-2}T/K)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]dT =$$

$$674\ J \cdot mol^{-1}$$

所以 $\Delta H_m = \Delta H_{m,A} + \Delta H_{m,B} + \Delta H_{m,C} = 44.424\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta U_m$ 的计算

$$\Delta U_m = \Delta H_m - \Delta(pV_m) = \Delta H_m - (pV_4 - pV_1) \approx \Delta H_m - pV_4 =$$

$$\Delta H_m - RT_4 =$$

$$44.424\ kJ \cdot mol^{-1} - 8.314 \times 10^{-3}\ kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 380\ K =$$

$$41.265\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$\Delta S_m$ 的计算

$$\Delta S_m = \Delta S_{m,A} + \Delta S_{m,B} + \Delta S_{m,C}$$

$$\Delta S_{m,A} = C_{p,m}(\mathrm{A,l}) \ln (T_2/T_1) = [75.0 \ln (360/310)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = 11.22\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta S_{m,B} = \Delta_{vap}H_m/T_2 = (40.0\times 10^3/360)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = 111.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

由 $\quad dS = \dfrac{\delta Q}{T} = \dfrac{nC_{p,m}\mathrm{d}T}{T} - \dfrac{nR\mathrm{d}p}{p}$

$$\Delta S_{m,C} = \int_{360\ \mathrm{K}}^{380\ \mathrm{K}} \frac{nC_{p,m}(\mathrm{A,g})\mathrm{d}T}{T} - \int_{81.07\ \mathrm{kPa}}^{50.6625\ \mathrm{kPa}} \frac{R\mathrm{d}p}{p} =$$
$$[30 \ln (380/360) + (380-360)\times 10^{-2} - R \ln (50.6625/81.07)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = 5.730\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

所以 $\quad \Delta S_m = \Delta S_{m,A} + \Delta S_{m,B} + \Delta S_{m,C} = 128.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\Delta G_m$ 的计算

$$\Delta G_m = \Delta H_m - \Delta(TS_m)$$

$$\Delta(TS_m) = T_4S_{m,4} - T_1S_{m,1}$$

由所给标准摩尔熵数据 $S_m^{\ominus}(\mathrm{A,g,380\ K})$，可求 $S_{m,4}$ 及 $S_{m,1}$



$$\mathrm{A}(1\ \mathrm{mol,g,380\ K},p^{\ominus}) \longrightarrow \mathrm{A}(1\ \mathrm{mol,g,380\ K,50.6625\ kPa})$$
$$\quad S_m^{\ominus}(380\ \mathrm{K}) \qquad\qquad\qquad S_{m,4}$$

$$S_{m,4} - S_m^{\ominus}(380\ \mathrm{K}) = R \ln (p^{\ominus}/p_4)$$

$$S_{m,4} = S_m^{\ominus}(380\ \mathrm{K}) + R \ln (p^{\ominus}/p_4) = 174.35\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} + 8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} \times \ln (100\ \mathrm{kPa}/50.6625\ \mathrm{kPa}) = 180.0\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

由 $\quad \Delta S_m = S_{m,4} - S_{m,1}$

得 $\quad S_{m,1} = S_{m,4} - \Delta S_m = (180.0-128.1)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = 51.90\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$$\Delta(TS_m) = T_4S_{m,4} - T_1S_{m,1} = 380\ \mathrm{K}\times 180.0\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} - 310\ \mathrm{K}\times 51.90\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = 52.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - \Delta(TS_m) = (44.424-52.31)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -7.866\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$\Delta A_m$ 的计算

$$\Delta A_m = \Delta U_m - \Delta(TS_m) = (41.265-52.31)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -11.04\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

［导引］ 本题有两点需注意：(i) 计算热力学能变时，也可以根据设计的可逆过程分步计算，得到同样的结果，只是计算稍繁琐；(ii) 计算定温、非定压相

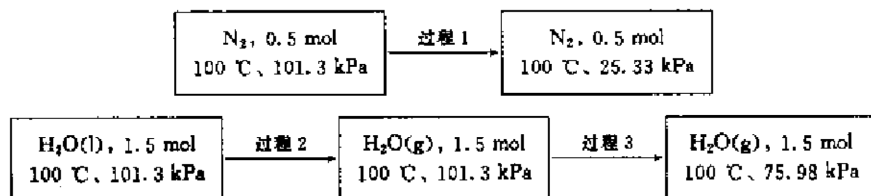
变过程的 $\Delta A$、$\Delta G$，因始、终态温度相等，故可由所得到的 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 的数值直接利用公式 $\Delta A=\Delta U-T\Delta S$、$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 进行计算；但当计算非定温、定压或非定温、非定压下相变过程，如本题情况，则必须知道始、终态的绝对熵值，这正是本题的难点。

**例21** 在一带活塞(设无摩擦无质量)的容器中有氮气0.5 mol，容器底部有一密封小瓶，瓶中有液体水1.5 mol，整个系统的温度为100 ℃，压力为101.3 kPa。今使小瓶破碎，在维持101.3 kPa 下水全部蒸发为水蒸气，终态温度仍为100 ℃。已知水在100 ℃、101.3 kPa 下的汽化焓为40.67 kJ·mol$^{-1}$，氮气和水蒸气均按理想气体考虑。求此过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta A$、$\Delta G$。

［题解］ 水汽化后与氮气形成的混合气体中，水与氮气的分压分别为

$$p(H_2O)=py(H_2O)=101.3\ \text{kPa}\times\frac{1.5}{2}=75.98\ \text{kPa}$$

$$p(N_2)=py(N_2)=101.3\ \text{kPa}\times\frac{0.5}{2}=25.33\ \text{kPa}$$




水汽化后与氮气形成混合气体，整个过程可分解为三部分：氮气的定温膨胀、液态水的定温定压汽化，以及水蒸气的定温膨胀。

$Q_p=\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3=(0+1.5\times40.67+0)\ \text{kJ}=61.01\ \text{kJ}$

(因为理想气体的焓只是温度的函数，所以 $\Delta H_1=0$，$\Delta H_3=0$)

$W=-p_{su}\Delta V=-nRT=(-1.5\times8.314\times373\times10^{-3})\ \text{kJ}=-4.65\ \text{kJ}$

(理想气体系统在定温、定压 101.3 kPa 下膨胀，体积变化即由液态水的汽化引起。)

$\Delta U=Q+W=(61.01-4.65)\ \text{kJ}=56.36\ \text{kJ}$

$\Delta S$ 的计算也包括三部分：液态水的定温、定压可逆熵变；$N_2$ 及 $H_2O(g)$ 的定温、定压混合熵[即 $N_2$ 和 $H_2O(g)$ 分别定温膨胀]。

$$\Delta S=\left(0.5\times8.314\ln\frac{101.3}{25.33}+\frac{1.5\times40.67\times10^3}{373}+1.5\times8.314\ln\frac{101.3}{75.98}\right)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}=172.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=(56.36-373\times172.9\times10^{-3})\ \text{kJ}=-8.13\ \text{kJ}$

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=(61.01-373\times172.9\times10^{-3})\ \text{kJ}=-3.48\ \text{kJ}$

[导引] 本题的难点在于变化过程的始、终态之间既有 $pVT$ 变化，又有相变化，且有物质间的混合过程。计算时，关键在于把每种物质(即 $N_2$ 和 $H_2O$)变化前后的状态搞清楚；同时有相变化和 $pVT$ 变化时，则把两种变化加以分离，然后分步计算。对于广度性质的状态函数的变化，为各步状态函数改变量之和。该题的综合性较强，并有一定难度，是考研题中常见的题型。

## 真题剖析

**题 1** (选自大连理工大学 1999 年考研试题) 将装有 0.1 mol 乙醚液体的微小玻璃泡，放入 35 ℃，101 325 Pa，10 dm³ 的恒温瓶中，其中充满 $N_2$ 气。将小玻璃泡打碎后，乙醚完全汽化，此时形成一混合理想气体。已知乙醚在 101 325 Pa 时的沸点为 35 ℃，其汽化焓为 25.104 kJ · mol⁻¹，请计算：

(1) 混合气体中乙醚的分压 $p$(乙醚) = ______(设该混合气体可视为理想气体)。

(2) 氮气变化过程的 $\Delta H$ = ______，$\Delta S$ = ______，$\Delta G$ = ______。

(3) 乙醚变化过程的 $\Delta H$ = ______，$\Delta S$ = ______，$\Delta G$ = ______。

[题解] 系统中存在的物质：$n$(乙醚,l)=0.1 mol，

$$n(N_2,g)=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{101\ 325\ \text{Pa}\times 10\times 10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 308.15\ \text{K}}=0.40\ \text{mol}$$

系统的始态：$p_1$ =101 325 Pa，$V_1$ =10 dm³，$T_1$ =308.15 K

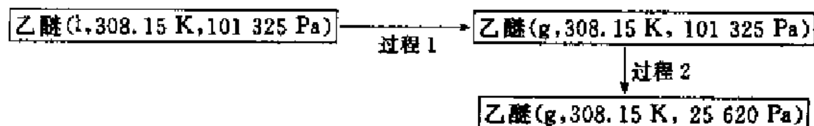
系统的终态：$p_2$，$V_2=V_1$ =10 dm³，$T_2=T_1$ =308.15 K

(1) $$p_2=\frac{n_{\text{总}}RT}{V}=\frac{0.5\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 308.15\ \text{K}}{10\times 10^{-3}\ \text{m}^3}=128\ 105\ \text{Pa}$$

$$p(\text{乙醚})=y(\text{乙醚})\times p_2=\frac{0.1\ \text{mol}}{0.1\ \text{mol}+0.4\ \text{mol}}p_2=0.2\times 128\ 105\ \text{Pa}=25\ 620\ \text{Pa}$$

(2) 系统的变化过程为定温定容变化，对氮气，其始、终态没有变化，即其状态函数没有改变：$\Delta H=0$，$\Delta S=0$，$\Delta G=0$。

(3) 乙醚由状态(l，308.15 K，101 325 Pa)变为状态(g，308.15 K，25 620 Pa)，相当于经历一个不可逆相变化，可设计可逆过程如下：




过程 1 是可逆相变，过程 2 属于理想气体的定温膨胀过程。

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=n(\text{乙醚})\times\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}+0=$$

$0.1\ \mathrm{mol} \times 25.104\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = 2.51\ \mathrm{kJ}$

（$\Delta H_2 = 0$，因为理想气体的焓只是温度的函数。）

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_1} + nR\ln\frac{p_1}{p(\text{乙醚})} =$$

$$\frac{2\ 510.4\ \mathrm{J}}{308.15\ \mathrm{K}} + 0.1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \ln\frac{101\ 325\ \mathrm{Pa}}{25\ 620\ \mathrm{Pa}} =$$

$$(8.14 + 1.14)\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 9.28\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -0.352\ \mathrm{kJ}$$

［剖析］ 本题解题关键是依据系统的变化过程确定其中两种物质的始、终态，整个系统发生的是定温定容变化，系统的压力变化是由于乙醚的汽化，氮气本身的状态在系统状态变化前后并没有改变，所以其状态函数不变，乙醚的始、终态如题中图示。

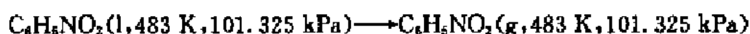
求取物质变化过程（包括 $pVT$ 变化，相变化）中，$U$、$H$、$S$、$A$、$G$ 某状态函数的改变量是各校考研试题热力学部分的重点试题。

**题 2** （选自哈尔滨工业大学 1999 年考研试题）已知硝基苯 $C_6H_5NO_2$(l)在正常沸点 483 K 时的摩尔蒸发焓为 40.75 kJ · mol$^{-1}$，试求：

（1） 1 mol 硝基苯在 483 K，101.325 kPa 定温定压完全汽化过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$。

（2） 1 mol 硝基苯在 483 K，130 kPa 定温定压完全汽化过程的 $\Delta G$，并判断该过程能否自动进行？

［题解］ （1） 该变化过程是定温、定压条件下的可逆相变，过程如下：




$$\Delta H = n \times \Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}} = 1\ \mathrm{mol} \times 40.75\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = 40.75\ \mathrm{kJ}$$

因为过程定压，且没有非体积功，所以 $Q = \Delta H = 40.75\ \mathrm{kJ}$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.75\ \mathrm{kJ}}{483\ \mathrm{K}} = 83.37\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

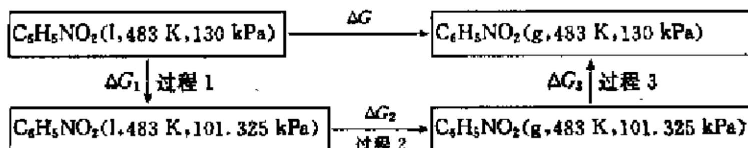
$$\Delta G = 0$$

$$W = -p_{su}(V_2 - V_1) = -pV_g = -nRT =$$

$$-1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 483\ \mathrm{K} = 4.02\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - p_{su}(V_2 - V_1) = \Delta H - nRT = 36.73\ \mathrm{kJ}$$

（2） 该变化过程是定温、定压条件下的不可逆相变，需设计可逆过程如下：



$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$

$\Delta G_1 \approx 0$（凝聚系统定温变压过程，且压力变化不大）；$\Delta G_2 = 0$（可逆相变过程）

$$\Delta G = \Delta G_3 = \int V \mathrm{d}p = \int_{101.325\ \mathrm{kPa}}^{130\ \mathrm{kPa}} \frac{nRT}{p}\mathrm{d}p = nRT \ln \frac{130}{101.325} = 1\ \mathrm{kJ}$$

因为该过程是在定温定压条件下进行，且过程中没有非体积功，可以用吉布斯函数判据，$\Delta G > 0$，该过程不能自动进行。

［剖析］　本题考察的知识点有：(i)定温、定压下可逆相变化过程 $\Delta S$、$\Delta G$ 等的计算；(ii)定温、定压下不可逆相变化过程 $\Delta G$ 等的计算；(iii)用吉布斯函数判据，判断过程可否自动进行。本题是考研题中常见的题型。其中计算不可逆相变的 $\Delta G$ 为题目的难点，关键在于能否设计出正确的可逆途径。

**题 3**　（选自吉林大学 2000 年考研试题）将 298 K，$p^\ominus$ 下的 1 $\mathrm{dm^3}$ $O_2$（理想气体）绝热不可逆压缩到 $5p^\ominus$，消耗功 502 J，求终态的 $T_2$、$S_2$ 及过程的 $\Delta H$、$\Delta G$。

已知：$S_m^\ominus(O_2, 298\ \mathrm{K}) = 205.14\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

［题解］　氧气的物质的量为

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^5\ \mathrm{Pa} \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}}{8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}} = 0.040\ \mathrm{mol}$$

由热力学第一定律，$\Delta U = Q + W$；系统绝热，$Q = 0$，$\Delta U = W$

$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 0.04\ \mathrm{mol} \times 2.5\ R \times (T_2 - 298\ \mathrm{K}) = 502\ \mathrm{J}$

解得 $T_2 = 901.8\ \mathrm{K}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n\left(C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}\right) =$$

$$0.04 \times \left(\frac{7}{2}R \ln \frac{901.8\ \mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}} - R \ln \frac{500\ \mathrm{kPa}}{100\ \mathrm{kPa}}\right) = 7.54\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$S_2 = \Delta S + S_1 =$

$7.54\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} + 205.14\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 0.04\ \mathrm{mol} =$

$15.75\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) =$

$0.04\ \mathrm{mol} \times 3.5\ R \times (901.8 - 298)\ \mathrm{K} = 702.8\ \mathrm{J}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) =$

$702.8\ \mathrm{J} - (901.8\ \mathrm{K} \times 15.75\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} -$

$298\ \mathrm{K} \times 0.04\ \mathrm{mol} \times 205.14\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}) = -11.06\ \mathrm{kJ}$

［剖析］　本题考察的知识点为计算理想气体的单纯 $pVT$ 变化的状态函数变，有两点需注意：(i)题中已知条件给出氧气在 298 K 时的标准摩尔熵，可利用该数据计算其始态熵，再结合过程的熵变计算终态熵；(ii)计算 $\Delta G$ 时，涉及到

$\Delta(TS)$，它代表的含义是$(T_2S_2-T_1S_1)$，而不应理解为$T(S_2-S_1)$，因为本题属变温过程。

**题 4** （选自天津大学 2000 年考研试题）在$-10$ ℃，101.325 kPa 下，1 mol 的过冷水恒温凝固为冰。试计算过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$。

已知：1 g 的水在 0 ℃，101.325 kPa 下结冰放热 333.4 J，在$-10$ ℃，101.325 kPa 下结冰放热 312.3 J。水和冰的平均质量定压热容分别为 $c_{p,水}=4.184\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}}$，$c_{p,冰}=2.089\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}}$；水和冰的平均体积质量分别为 $\rho(水)=1.000\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，$\rho(冰)=0.917\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$。

［题解］ 因为是定压过程：

$Q_p=(-18.02\times312.3\times10^{-3})\ \mathrm{kJ}=-5.628\ \mathrm{kJ}$

$W=-p(V_冰-V_水)=$

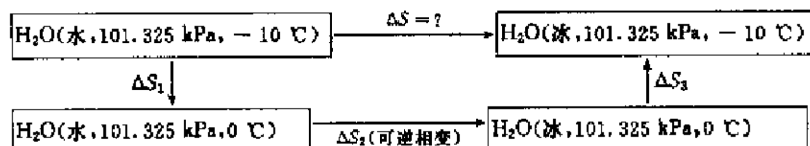
$[-101.325\times(1/0.917-1/1.000)\times10^{-6}]\times18.02\times10^{-3}\ \mathrm{kJ}=$

$-0.165\times10^{-3}\ \mathrm{kJ}$

$\Delta U=Q_p+W=-5.628\ \mathrm{kJ}-0.165\times10^{-3}\ \mathrm{kJ}=-5.628\ 2\ \mathrm{kJ}$

$\Delta H=Q_p=-5.628\ \mathrm{kJ}$

为求熵变，则设计变化途径如下：




下列各式中 $m$ 代表 1 mol 水的质量。

$\Delta S_1=mc_{p,水}\ln\dfrac{T_2}{T_1}=$

$\left(18.02\times4.184\times\ln\dfrac{273.15}{273.15-10}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=2.812\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S_2=\dfrac{\Delta H_2}{T_2}=\dfrac{Q_{p,水}}{T_2}=\dfrac{-18.02\times333.4}{273.15}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=-21.995\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S_3=mc_{p,冰}\ln\dfrac{T_1}{T_2}=$

$18.02\times2.089\times\ln\dfrac{273.15-10}{273.15}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=-1.414\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=-20.587\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)=\Delta H-T_1\Delta S=$

$(-5.628+263.15\times20.587\times10^{-3})\ \mathrm{kJ}=-0.211\ \mathrm{kJ}$

［剖析］ 本题考察的知识点是凝聚系统在定温定压条件下的不可逆相变过程中 $\Delta S$ 和 $\Delta G$ 的计算，在该条件下的相变热，题中已经给出，只需进行单位换算

即可，又因为过程为定压且没有非体积功，$\Delta H = Q_p$；其次是计算 $\Delta S$，必须设计可逆途径分步计算。

**题 5** （选自四川大学 2000 年考研试题）1 mol 理想气体从 300 K，1 000 kPa 反抗恒定的 200 kPa 外压绝热膨胀达平衡。求此过程的 $Q$、$W$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$。

已知：该气体 $C_{V,m} = 1.5R$，始态 $S_1 = 200\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

［**题解**］ 绝热过程 $Q = 0$

由热力学第一定律 $\Delta U = W$，$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$$W = -p_{su}(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right) = -nR\left(T_2 - \frac{p_2}{p_1}T_1\right) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

将 $T_1 = 300\ \mathrm{K}$，$C_{V,m} = 1.5R$，$p_1 = 1\,000\ \mathrm{kPa}$，$p_2 = 200\ \mathrm{kPa}$ 代入，

得 $T_2 = 204\ \mathrm{K}$

$$\Delta U = W = 1\ \mathrm{mol} \times 1.5 \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (204\ \mathrm{K} - 300\ \mathrm{K}) = -1\,197.2\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1\ \mathrm{mol} \times 2.5 \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (204\ \mathrm{K} - 300\ \mathrm{K}) = -1\,995.4\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S = n\left(C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}\right) = 1\ \mathrm{mol} \times \left(\frac{5}{2}R \ln \frac{204\ \mathrm{K}}{300\ \mathrm{K}} + R \ln \frac{1\,000\ \mathrm{kPa}}{200\ \mathrm{kPa}}\right) = (-8.02 + 13.38)\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 5.36\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_2 - 1\ \mathrm{mol} \times 200\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

得 $S_2 = 205.36\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) = -1\,995.4\ \mathrm{J} - (204\ \mathrm{K} \times 205.36\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} - 300\ \mathrm{K} \times 200\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) = 16.1\ \mathrm{kJ}$$

［**剖析**］ 本题考察的知识点是单纯 $pVT$ 变化过程，特别是绝热不可逆过程（对抗恒外压过程都是不可逆过程）中 $\Delta S$、$\Delta G$ 的计算。解题关键是先借助绝热过程 $\Delta U = W$ 的关系，求出 $T_2$。

本题是考研试题中常见的题型。

**题 6** （选自华南理工大学 1999 年考研试题）如图 1-1，1 mol 单原子理想气体从状态 $A$ 出发，沿途经 $ABCA$ 经历一个循环过程。已知 $T_A = 546\ \mathrm{K}$，$p_2 = 2p_1$，$V_2 = 2V_1$。求：

(1) 过程 $AB$ 的 $Q$、$W$、$\Delta U$；

(2) 过程 $BC$ 的 $Q$、$\Delta S$；

(3) 过程 $CA$ 的 $Q$、$W$、$\Delta G$(该过程为可逆过程)；

(4) 整个过程的 $W$、$\Delta S$、$\Delta G$。

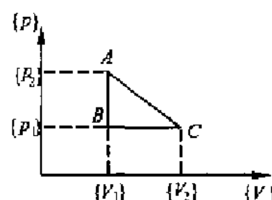



图 1-1 单原子理想气体循环过程

[题解] (1) $AB$ 过程为定容过程

$T_B = (p_B/p_A)T_A = (p_1/p_2)T_A =$

$(1/2)T_A = \frac{1}{2}\times 546\ \text{K} = 273\ \text{K}$

$W_{AB} = 0$

$Q = \Delta U - W = \Delta U = nC_{V,m}(T_B - T_A) =$

$1\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273\ \text{K} - 546\ \text{K}) = -3\ 404.8\ \text{J}$

(2) $BC$ 过程为定压过程

$T_C = (V_C/V_B)T_B = (V_2/V_1)T_B = 2T_B = 546\ \text{K}$

$Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_C - T_B) =$

$1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(546\ \text{K} - 273\ \text{K}) = 5\ 674.6\ \text{J}$

$\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_C/T_B) =$

$1\ \text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln(546\ \text{K}/273\ \text{K}) =$

$14.41\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(3) $T_C = T_A = 546\ \text{K}$，$CA$ 为定温可逆压缩过程。

$\Delta U = \Delta H = f(T) = 0$

$W = -nRT\ln(V_A/V_C) =$

$-1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 546\ \text{K}\times\ln(V_1/2V_1) =$

$3\ 146.7\ \text{J}$

$Q = -W = -3\ 146.7\ \text{J}$

$\Delta S = nC_{V,m}\ln(p_A/p_C) + nC_{p,m}\ln(V_A/V_C) =$

$1\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln(2p_1/p_1) +$

$1\ \text{mol}\times\frac{3}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln(V_1/2V_1) = -5.763\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(4) 整个循环过程 $\Delta S = 0$，$\Delta G = 0$

$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = (-3\ 404.8\ \text{J}) + 5\ 674.6\ \text{J} + (-3\ 146.7\ \text{J}) =$

$-876.9\ \text{J}$

$W = \Delta U - Q = 0 - Q = -(-876.9\ \text{J}) = 867.9\ \text{J}$

［剖析］ 解本题时，注意：(i)首先搞清楚过程 $AB$、$BC$、$CA$ 三个 $pVT$ 变化过程的性质(定容、定压、定温)；(ii)单原子理想气体热容 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$，$C_{p,m}=\frac{5}{2}R$；(iii)分别计算各过程的有关量；(iv)整个循环过程，状态函数的改变量必为零，即 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$，$\Delta S=0$，$\Delta G=0$，因 $\Delta U=0$，则由热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$，则 $W=-Q$。

**题 7** (选自大连理工大学、沈阳化工研究院 1997 年考研试题) 一定量纯理想气体由同一始态 $T_1$、$p_1$、$V_1$ 分别经绝热可逆膨胀至 $T_2$、$p_2$、$V_2$ 和经绝热不可逆膨胀至 $T_2'$、$p_2'$、$V_2'$。若 $p_2=p_2'$，试证明 $V_2<V_2'$。

［证明］ 由原试题(见附录：硕士生入学试题选登)所给定的变化过程的初始及终了状态，证明如下：




用虚线把两终态联结起来，因 $p_2=p_2'$，所以虚线所表示的过程为定压过程。由状态函数的性质，有

$$\Delta S_1=\Delta S_2+\Delta S_p$$

对理想气体定压过程　　$\Delta S_p=nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_2'}$

而　$\Delta S_1=0$，$\Delta S_2>0$，则必有 $\Delta S_p<0$，即 $V_2<V_2'$

［剖析］ 证明此题用到如下几个基本概念：(i)熵是状态函数，其变化与过程无关，故有 $\Delta S_1=\Delta S_2+\Delta S_p$；(ii)熵增原理，绝热可逆过程 $\Delta S=0$，绝热不可逆过程 $\Delta S>0$，即绝热过程熵不减少；(iii)理想气体定压过程熵变计算式为 $\Delta S_p=nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_2'}$。

**题 8** (选自大连理工大学 2000 年考研试题) 试从 $H=f(T,p)$ 出发，证明：若一定量某种气体从 298 K，100 kPa 定温压缩时，系统的焓增加，则气体在 298 K，100 kPa 下的节流膨胀系数(即 J-T 系数) $\mu_{J-T}<0$。

［证明］ 由　$H=f(T,p)$

有　$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p\text{，则}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$$

因为　$$\mu_{J-T}\xlongequal{\text{def}}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H,\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\xlongequal{\text{def}}C_p>0$$

即
$$\mu_{J\text{-}T}=-\frac{(\partial H/\partial p)_T}{C_p}$$

由题意知，恒温压缩时，焓增加，即
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T>0$$

故 $\mu_{J\text{-}T}<0$

[剖析] 解本题关键是在焓的全微分式的基础上，利用焦-汤系数和定压热容的定义式，再代入题中已知条件即可证明。

## 综合练习题

**一、是非题**

**下列各题中的叙述是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：**

1. 在定温定压下，$CO_2$ 由饱和液体转变为饱和蒸气，因温度不变，$CO_2$ 的热力学能和焓也不变。(　　)

2. 25 ℃时 $H_2(g)$的标准摩尔燃烧焓等于 25 ℃时 $H_2O(g)$的标准摩尔生成焓。(　　)

3. 稳定态单质的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ (800 K)＝0。(　　)

4. $dU=nC_{V,m}dT$ 这个公式对一定量的理想气体的任何 $pVT$ 过程均适用。(　　)

5. 一个系统从始态到终态，只有进行可逆过程才有熵变。(　　)

6. 系统从同一始态出发，经绝热不可逆到达的终态，若经绝热可逆过程，则一定达不到此终态。(　　)

7. 热力学第二定律的克劳修斯说法是：热从低温物体传给高温物体是不可能的。(　　)

8. 系统经历一个不可逆循环过程，其熵变 $\Delta S>0$。(　　)

9. 系统由状态 1 经定温、定压过程变化到状态 2，非体积功 $W'<0$，且有 $W'>\Delta G$ 和 $\Delta G<0$，则此状态变化一定能发生。(　　)

10. 绝热不可逆膨胀过程中 $\Delta S>0$，则其相反的过程即绝热不可逆压缩过程中 $\Delta S<0$。(　　)

11. (**选自南京化工大学 2000 年考研试题**) 对气态物质，其 $C_p-C_V=nR$。(　　)

12. (**选自南开大学 1999 年考研试题**) 液态水的 $\left[\frac{\partial\mu(H_2O,l)}{\partial T}\right]_p>0$。(　　)

13. 临界温度是气体加压液化所允许的最高温度。(　　)

二、选择题

选择正确答案的编号，填在各题后的括号内：

1. 理想气体定温自由膨胀过程为(　　)。

(A) $Q>0$　　(B) $\Delta U<0$　　(C) $W<0$　　(D) $\Delta H=0$

2. 已知反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ —— $H_2O(g)$ 的标准摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$，下列说法中不正确的是(　　)。

(A) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 是 $H_2O(g)$ 的标准摩尔生成焓

(B) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 是 $H_2O(g)$ 的标准摩尔燃烧焓

(C) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 是负值

(D) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 与反应的 $\Delta_r U_m^{\ominus}$ 数值不等

3. 对于只做膨胀功的封闭系统的 $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ 值是(　　)。

(A) 大于零　　(B) 小于零　　(C) 等于零　　(D) 不能确定

4. 对封闭系统来说，当过程的始态和终态确定后，下列各项中没有确定的值是(　　)。

(A) $Q$　　(B) $Q+W$　　(C) $W(Q=0)$　　(D) $Q(W=0)$

5. $pV^{\gamma}=Const(\gamma=C_{p,m}/C_{V,m})$ 适用的条件是(　　)。

(A) 绝热过程　　(B) 理想气体绝热过程

(C) 理想气体绝热可逆过程　　(D) 绝热可逆过程

6. 当理想气体反抗一定的压力作绝热膨胀时，则(　　)。

(A) 焓总是不变　　(B) 热力学能总是增加

(C) 焓总是增加　　(D) 热力学能总是减少

7. 在隔离系统内(　　)。

(A) 热力学能守恒，焓守恒　　(B) 热力学能不一定守恒，焓守恒

(C) 热力学能守恒，焓不一定守恒　(D) 热力学能、焓均不一定守恒

8. 从同一始态出发，理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程(　　)。

(A) 可以到达同一终态　　(B) 不可能到达同一终态

(C) 可以到达同一终态，但给环境留下不同影响

9. 从热力学四个基本方程可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=$(　　)。

(A) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$　　(B) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$　　(C) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$　　(D) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

10. 对封闭的单组分均相系统，且 $W'=0$ 时，$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ 的值应是(　　)。

(A) $<0$　　(B) $>0$

(C) =0　　(D) 前述三种情况无法判断

11.(**选自南京化工大学2000年考研试题**)1 mol 理想气体(1)经定温自由膨胀使体积增加1倍;(2)经定温可逆膨胀使体积增加1倍;(3)经绝热自由膨胀使体积增加1倍;(4)经绝热可逆膨胀使体积增加1倍。在下列结论中何者正确?(　　)。

(A) $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3 = \Delta S_4$　　(B) $\Delta S_1 = \Delta S_2$, $\Delta S_3 = \Delta S_4 = 0$

(C) $\Delta S_1 = \Delta S_4$, $\Delta S_2 = \Delta S_3$　　(D) $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3$, $\Delta S_4 = 0$

12.(**选自中国科学技术大学1999年考研试题**)373.15 K 和 $p^{\ominus}$ 下,水的摩尔汽化焓为 40.7 $kJ \cdot mol^{-1}$,1 mol 水的体积为 18.8 $cm^3$,1 mol 水蒸气的体积为 30 200 $cm^3$,在该条件下 1 mol 水蒸发为水蒸气的 $\Delta U$ 为(　　)。

(A) 45.2 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(B) 40.7 $kJ \cdot mol^{-1}$

(C) 37.6 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(D) 52.5 $kJ \cdot mol^{-1}$

13.(**选自南开大学1999年考研试题**)戊烷的标准摩尔燃烧焓为 −3 520 $kJ \cdot mol^{-1}$,$CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓分别为 −395 $kJ \cdot mol^{-1}$ 和 −286 $kJ \cdot mol^{-1}$,则戊烷的标准摩尔生成焓为(　　)。

(A) 2 839 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(B) − 2 839 $kJ \cdot mol^{-1}$

(C) 171 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(D) −171 $kJ \cdot mol^{-1}$

**三、填空题**

**在以下各小题的"______"处填上答案:**

1. 一定量的理想气体由同一始态压缩至同一终态压力 $p$,定温压缩过程的终态体积为 $V$,可逆绝热压缩过程的终态体积为 $V'$,则 $V'$ ______ $V$。(选填>,=或<)

2. 已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_3OH, l, 298\ K) = -238.57\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO, g, 298\ K) = -110.525\ kJ \cdot mol^{-1}$;

则反应 $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(l)$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K)$ = ______;$\Delta_r U_m^{\ominus}(298\ K)$ = ______。

3. 25 ℃ $C_2H_4(g)$ 的 $\Delta_c H_m^{\ominus} = -1\ 410.97\ kJ \cdot mol^{-1}$;$CO_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus} = -393.51\ kJ \cdot mol^{-1}$,$H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus} = -285.85\ kJ \cdot mol^{-1}$,则 $C_2H_4(g)$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ = ______。

4. 焦耳-汤姆孙系数 $\mu_{J\text{-}T} \stackrel{\text{def}}{=\!=}$ ______,$\mu_{J\text{-}T} > 0$ 表示节流膨胀后温度 ______ 节流膨胀前温度。(第二空选答高于、低于或等于)

5. 理想气体在定温条件下向真空膨胀,$\Delta U$ ______ 0,$\Delta H$ ______ 0,$\Delta S$ ______ 0。(选填>,=,<)

6. 热力学第三定律的普朗克说法的数学表达式为______。

7. 1 mol 理想气体由同一始态开始分别经可逆绝热膨胀(I)与不可逆绝热膨胀(II)至相同终态温度，则 $\Delta U_{\text{I}}$ ______ $\Delta U_{\text{II}}$，$\Delta S_{\text{I}}$ ______ $\Delta S_{\text{II}}$。(选填>，=，<)

8. 1 mol 的理想气体从 $p_1=0.5$ MPa 节流膨胀到 $p_2=0.1$ MPa 时的熵变为 $\Delta S=$ ______。

9. 使一过程的 $\Delta S=0$，应满足的条件是______。

10. 在隔离系统中发生某剧烈化学反应，使系统的温度及压力皆明显升高，则该系统的：$\Delta S$ ______；$\Delta U$ ______；$\Delta H$ ______；$\Delta A$ ______。(选填>0，=0，<0 或无法确定。)

11. (选自南京化工大学 2000 年考研试题)等式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T=0$ 适用于______。

12. (选自天津大学 2000 年考研试题)298 K 下的体积为 2 $dm^3$ 的刚性绝热容器内装有 1 mol 的 $O_2(g)$ 和 2 mol 的 $H_2(g)$，发生反应生成液态水。该过程的 $\Delta U=$ ______。

13. (选自南开大学 1999 年考研试题)有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了，他只模糊记得的是 $\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T=-\frac{nR}{p}$。你认为，这个公式的正确表达式中，$x$ 应为______。

14. (选自浙江大学 1999 年考研试题(丙))理想气体从某一始态出发，经绝热可逆压缩或定温可逆压缩到同一固定的体积，哪种过程所需的功大______。

四、计算题

1. 2 mol 某理想气体($C_{p,m}=29.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)在绝热条件下由 273.2 K，1.000 MPa 膨胀到 203.6 K，0.100 0 MPa，求该过程的 $Q$、$W$、$\Delta H$、$\Delta S$。

2. 0.5 mol 单原子理想气体由 25 ℃，2 $dm^3$ 绝热可逆膨胀到 $1.013\times10^5$ Pa，然后在此状态的温度下定温可逆压缩到 2 $dm^3$。计算整个过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$。

3. 过冷的 $CO_2(l)$ 在 −59 ℃时其蒸气压为 465.8 kPa，而同温度下固体 $CO_2(s)$ 的蒸气压为 439.2 kPa。试求 1 mol 过冷 $CO_2(l)$ 在此温度下固化过程的 $\Delta S$ 值。已知过程中放热 $189.5\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$。$CO_2$ 的摩尔质量 $M=44.01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。

4. 已知过程 $C_6H_6$(l，25 ℃，100 kPa)⟶$C_6H_6$(g，25 ℃，100 kPa)的 $\Delta G_m=6.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求 25 ℃苯的饱和蒸气压，说明解题中所作的假设。

5. 2 mol 某理想气体，其定容摩尔热容 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$，由 500 K，405.2 kPa 的始态，依次经历下列过程：(1)在恒外压 202.6 kPa 下，绝热膨胀至平衡态；(2)再可逆绝热膨胀至 101.3 kPa；(3)最后定容加热至 500 K 的终态。试求整个过程

的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$ 及 $\Delta S$。

6. 已知水在 0 ℃，100 kPa 下熔化焓为 6.009 kJ · mol⁻¹；水和冰的摩尔热容分别为 75.3 J · mol⁻¹ · K⁻¹和 37.6 J · mol⁻¹ · K⁻¹；冰在－5 ℃时的蒸气压为 401 Pa。试计算：

(1) $\boxed{H_2O(l,-5\ ℃,100\ kPa)} \longrightarrow \boxed{H_2O(s,-5\ ℃,100\ kPa)}$ 的 $\Delta G$；

(2) 过冷水在－5 ℃时的蒸气压。

**五、问答题**

1. **(选自浙江大学 1999 年考研试题(乙))**不论孤立(隔离)系统内部发生什么变化，系统的热力学能和熵总是不变。是否正确？

2. **(选自浙江大学 1999 年考研试题(甲))**1 mol 始态为 100 ℃，$p^{\ominus}$ 的水，在一体积合适的真空玻璃瓶中蒸发，最终成为同温同压的水蒸气。某同学根据公式 $dG = Vdp - SdT$ 算得该过程的 $\Delta G = 0$，又认为始态与终态的温度、压力都没变，所以得出"上述过程为可逆过程"的结论，你是否同意这一结论？为什么？

3. **(选自哈尔滨工业大学 1999 年考研试题)**一个系统经绝热可逆过程由始态 $A$ 变至终态 $B$，是否可以经绝热不可逆过程由 $B$ 态返回至 $A$ 态，为什么？

**六、证明(或推导)题**

1. 试证明，在定压过程中，系统的热力学能变化可以用下式表示之：

$$dU = \left[C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT$$

对于理想气体，证明上式可变为

$$dU = C_V dT$$

2. 证明 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$。

3. 某实际气体的状态方程 $pV = n(RT + \alpha p)$，其中 $\alpha$ 是只与气体的性质和温度有关的常数。若该气体在定温下，进行可逆的变压过程。试推导出过程的 $W$、$Q$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta A$、$\Delta G$ 与 $T$、$p$ 的关系式。

## 综合练习题答案

**一、是非题**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1.** × | **2.** × | **3.** √ | **4.** √ | **5.** × | **6.** √ | **7.** × |
| **8.** × | **9.** √ | **10.** × | **11.** × | **12.** × | **13.** √ | |

**二、选择题**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1.** D | **2.** B | **3.** B | **4.** A | **5.** C | **6.** D | **7.** C |

8. B　　9. B　　10. B　　11. D　　12. C　　13. D

三、填空题

1. $>$　　2. $-128.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　$-120.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3. $-52.25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　4. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$　低于　　5. $=$　$=$　$>$

6. $S^*$（0 K,完美晶体）$=0$　　7. $=$　$<$　　8. $13.38\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

9. 绝热可逆过程、循环过程　　10. $>0$　$=0$　$>0$　$<0$

11. 理想气体　　12. 0　　13. $p$　　14. 绝热可逆压缩

四、计算题

1. 解

这是理想气体 $p,V,T$ 变化过程，$Q=0$

$$W=\Delta U=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\text{m}}^{\ominus}\text{d}T=n(C_{p,\text{m}}^{\ominus}-R)(T_2-T_1)=$$

$$2\ \text{mol}\times(29.36-8.314\ 5)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(203.6-273.2)\ \text{K}=-2.930\ \text{kJ}$$

$$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\text{m}}^{\ominus}\text{d}T=nC_{p,\text{m}}^{\ominus}(T_2-T_1)=$$

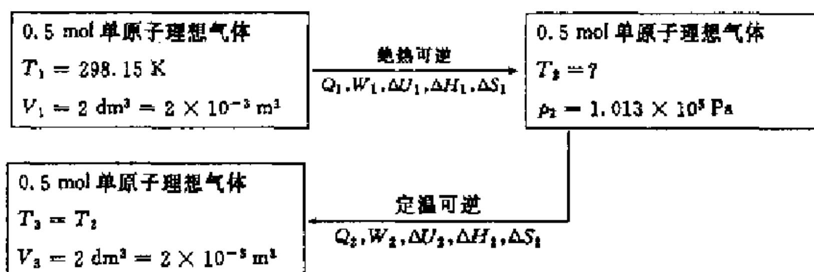
$$2\ \text{mol}\times 29.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(203.6-273.2)\ \text{K}=-4.087\ \text{kJ}$$

$$\Delta S=nC_{p,\text{m}}^{\ominus}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{p_1}{p_2}=$$

$$2\ \text{mol}\times\left[29.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{203.6\ \text{K}}{273.2\ \text{K}}+8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{1.000\ \text{MPa}}{0.100\ 0\ \text{MPa}}\right]=21.02\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2. 解

该变化过程可图示如下：




先由理想气体绝热可逆过程方程式求 $T_2=?$

$$T_2=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}T_1,\qquad \gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{5R/2}{3R/2}=\frac{5}{3}$$

$$p_1=\frac{nRT_1}{V_1}=\frac{0.5\ \text{mol}\times 8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\ \text{K}}{2\times 10^{-3}\ \text{m}^3}=6.197\times 10^5\ \text{Pa}$$

所以 $T_2=\left(\frac{1.013\times 10^5}{6.197\times 10^5}\right)^{\left(1-\frac{3}{5}\right)}\times 298.15\ \text{K}=144.5\ \text{K}=T_3$

因为理想气体的热力学能 $U$ 及焓 $H$ 只是温度的函数，故全过程的

$\Delta U=nC_{V,\text{m}}(T_3-T_1)=-958\ \text{J}$

$\Delta H=nC_{p,\text{m}}(T_3-T_1)=-1.597\ \text{kJ}$

$$Q=Q_1+Q_2=0+Q_2=Q_2=-W_2=nRT\ln\frac{p_2}{p_3}$$

$$p_3=\frac{nRT_3}{V_3}=\frac{0.5\ \text{mol}\times 8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 144.5\ \text{K}}{2\times 10^{-3}\ \text{m}^3}=3.003\times 10^5\ \text{Pa}$$

由题 $Q=nRT\ln\frac{p_2}{p_3}=-652.8\ \text{J}$

$W=W_1+W_2$

$W_1=\Delta U_1=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)=-958.1\ \text{J}$

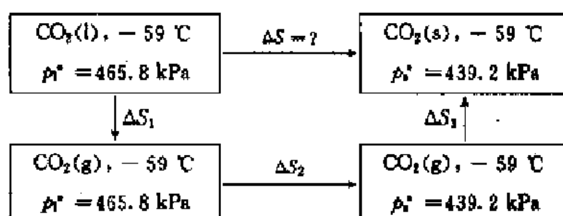
$W_2=652.8\ \text{J}$

得 $W=W_1+W_2=(-958.1+652.8)\ \text{J}=-305.3\ \text{J}$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=0+\Delta S_2=nR\ln\frac{p_2}{p_3}=-4.517\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

**3. 解**

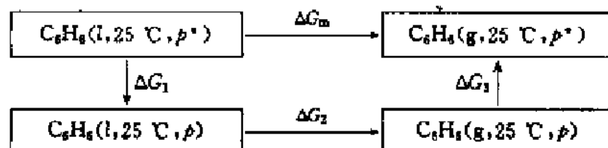
此过程为不可逆相变，要设计可逆过程。




$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=\frac{\Delta H_{\text{蒸}}}{T}+nR\ln\frac{p_1}{p_2}+\frac{-\Delta H_{\text{升}}}{T}=\frac{\Delta H_{\text{凝}}}{T}+nR\ln\frac{p_1}{p_2}=-38.5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

**4. 解**

据已知条件，设计如下途径计算 25 ℃时苯的饱和蒸气压 $p^*$：



$\Delta G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 6.7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta G_1$ 可忽略(凝聚系统定温变化过程)

$\Delta G_2 = 0$　(定温定压可逆相变)

$\Delta G_3 = RT \ln \dfrac{p^*}{p}$

所以　$RT \ln \dfrac{p^*}{p} = 6.7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

代入　$T = 298.15\ \text{K}$, $p^* = 100\ \text{kPa}$,解得

$p = 6\ 720\ \text{Pa}$

解题过程中忽略了压力变化对 $C_6H_6(l)$ 吉布斯函数的影响,并假设 $C_6H_6(g)$ 为理想气体。

**5. 解**

(1) $Q_1 = 0$, $\Delta U_1 = W_1$

$$nC^{\ominus}_{V,m}(T_2 - T_1) = p_{\text{su}}\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$2 \times \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -nRT_2 + \frac{p_2 nRT_1}{p_1}$$

$$3RT_2 + 2RT_2 = \frac{202.6 \times 2RT_1}{405.2} + 3RT_1 = 4RT_1$$

$$T_2 = \frac{4}{5}T_1 = 400\ \text{K}$$

(2) $Q_2 = 0, T_3 = T_2\left(\dfrac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$, $\dfrac{1-\gamma}{\gamma} = \dfrac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}} = -\dfrac{2}{5}$

$$T_3 = T_2(2)^{-0.4} = 303\ \text{K}$$

(3) $\Delta V = 0$, $W_3 = 0$,

$$Q_3 = \Delta U_3 = nC^{\ominus}_{V,m}(T_4 - T_3) = \left[2\times\frac{3}{2}\times 8.314\times(500-303)\right]\ \text{J} = 4.91\ \text{kJ}$$

$$p_4 = p_3\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{500}{303}\times 101.3\right)\ \text{kPa} = 167.1\ \text{kPa}$$

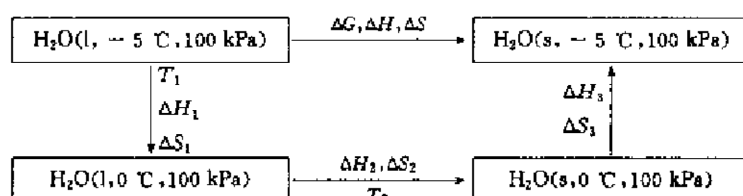
整个过程: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 4.91\ \text{kJ}$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$

$Q + W = \Delta U$,故 $W = -Q = -4.91\ \text{kJ}$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_4} = \left(2\times 8.314\ln\frac{405.6}{167.1}\right)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 14.75\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

**6. 解**

(1) 据已知数据,设计如下计算途径(以 1 mol 为基准):




则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$

$C^{\ominus}_{p,m}(\mathrm{l})(T_2 - T_1) + (-\Delta_{fus}H_m) + C^{\ominus}_{p,m}(\mathrm{s})(T_1 - T_2) =$

$75.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (273.15 - 268.15)\ \mathrm{K} - 6\ 009\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} +$

$37.6\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (268.15 - 273.15)\ \mathrm{K} =$

$-5\ 820\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 =$

$C_{p,m}(\mathrm{l}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{-\Delta_{fus}H_m}{T_2} + C^{\ominus}_{p,m}(\mathrm{s}) \ln \frac{T_1}{T_2} =$

$75.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times \ln \frac{273.15\ \mathrm{K}}{268.15\ \mathrm{K}} - \frac{6\ 009\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{273.15\ \mathrm{K}} +$

$37.6\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times \ln \frac{268.15\ \mathrm{K}}{273.15\ \mathrm{K}} =$

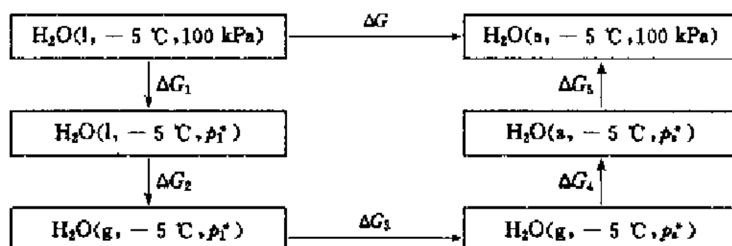
$-21.32\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

$\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S =$

$-5\ 820\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} - 268.15\ \mathrm{K} \times (-21.32)\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} =$

$-106.0\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

(2) 设计如下计算途径：




则 $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$

$\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$ （定温定压可逆相变）

$\Delta G_1$、$\Delta G_5$ 忽略 （凝聚系统定温压力变化不大）

所以 $\Delta G = \Delta G_4 = RT \ln \frac{p_s}{p_l}$

由此 $\ln \frac{p_s^*}{p_l^*} = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{-106\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 268.15\ \mathrm{K}} = -4.760 \times 10^{-2}$

$p_s^* / p_l^* = 0.950\ 0$

故 $p_1^* = \frac{p_1^*}{0.950\,0} = \frac{401.0\ \text{Pa}}{0.950\,0} = 422.0\ \text{Pa}$

五、问答题

1. 答 对热力学能此说法正确。因为隔离系统与环境既无物质传递，又无能量传递，而热和功是能量传递的两种不同形式，$\Delta U = Q + W$，所以热力学能不变。对熵不正确，因为 $\Delta S$（隔离）$\geqslant 0$，"$>$"为自发过程，"$=$"为系统处于平衡状态。

2. 答 该结论不正确。因为吉布斯函数判据的应用条件是定温、定压、且无非体积功，而在上述过程中，只是始、终态压力相等，在整个过程中压力并不恒定。

3. 答 不能。因为由熵增原理，封闭系统由同一始态出发，经绝热可逆过程和绝热不可逆过程不能达到相同的终态。

六、证明(或推导)题

1. 证明 因为 $U = H - pV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

所以

$$\mathrm{d}U = \left[C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T$$

对于理想气体

$$pV = nRT$$

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR$$

则

$$\mathrm{d}U = (C_p - nR)\mathrm{d}T = C_V\mathrm{d}T$$

2. 证明 由热力学基本方程

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p\right] + V\mathrm{d}p =$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right]\mathrm{d}p$$

所以

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

3. 推导 $p = \frac{nRT}{V - n\alpha}$

$$W = W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - n\alpha}\mathrm{d}V =$$

$$nRT\ln\frac{V_1 - n\alpha}{V_2 - n\alpha} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

由

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{nRT}{V - n\alpha} =$$

$$T\frac{nR}{V-na}-\frac{nRT}{V-na}=0$$

所以 $\mathrm{d}U=0$,即 $\Delta U=0$

$$Q=\Delta U-W=0-nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=0+(p_2V_2-p_1V_1)=$$
$$(nRT+nap_2)-(nRT+nap_1)=na(p_2-p_1)$$

$$\Delta A=W_r=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta G=\Delta A+\Delta(pV)=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}+na(p_2-p_1)$$

# 第二章　相平衡热力学

## 基本原理及公式

**1. 纯物质相平衡条件**

设某纯物质在温度 $T$ 和压力 $p$ 下，$\alpha$ 相和 $\beta$ 相处于两相平衡，则有

$$G_{m}^{*}(B^{*},\alpha) = G_{m}^{*}(B^{*},\beta)$$

即纯物质 $B^{*}$ 在温度 $T$、压力 $p$ 下的两相平衡条件，是它在两相的摩尔吉布斯函数相等。

**2. 克拉珀龙方程**

纯物质两相平衡时压力 $p$ 和温度 $T$ 的关系是

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}^{*}}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}^{*}}$$

或

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}^{*}}{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}^{*}}$$

以上二式称为**克拉珀龙(Clapeyron)方程**。式中，$\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}^{*}$、$\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}^{*}$ 分别为由 $\alpha$ 相转为 $\beta$ 相的摩尔相变焓和摩尔体积差。应用时要注意 $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{m}^{*}$ 与 $\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{m}^{*}$ 变化方向的一致性。克拉珀龙方程适用于纯物质的任何两相平衡。

**3. 克劳休斯-克拉珀龙方程**

将克拉珀龙方程应用于气-液平衡和气-固平衡时，由于液体和固体的体积与气体体积相比可忽略不计，同时若气体可当做理想气体，则克拉珀龙方程可变成：

$$\frac{d\ln\{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_{m}^{*}}{RT^{2}} \quad (液 \rightleftharpoons 气)$$

及

$$\frac{d\ln\{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H_{m}^{*}}{RT^{2}} \quad (固 \rightleftharpoons 气)$$

以上二式叫**克劳休斯-克拉珀龙方程(Clausius-Clapeyron)方程**，式中，$\Delta_{vap}H_{m}^{*}$ 及 $\Delta_{sub}H_{m}^{*}$ 分别为纯液体及固体的摩尔汽化焓及摩尔升华焓。

(1) 克劳休斯-克拉珀龙方程的不定积分式

在温度变化范围不大时，$\Delta_{vap}H_m^*$ 可视为常数，于是将克-克方程进行不定积分，得

$$\ln\{p^*(l)\} = -\frac{\Delta_{vap}H_m^*}{RT} + B \quad (液\rightleftharpoons气)$$

及

$$\ln\{p^*(s)\} = -\frac{\Delta_{sub}H_m^*}{RT} + B' \quad (固\rightleftharpoons气)$$

式中，$B$、$B'$ 为待定的积分常数。

(2) 克劳休斯-克拉珀龙方程的定积分式

若以 $p_2$ 与 $T_2$ 为上限，$p_1$ 与 $T_1$ 为下限，设在此温度区间 $\Delta_{vap}H_m^*$ 为常数，将克劳休斯-克拉珀龙方程定积分，得

$$\ln\frac{p_2^*}{p_1^*} = \frac{\Delta_{vap}H_m^*}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (液\rightleftharpoons气)$$

若将 $\Delta_{vap}H_m^*$ 换成 $\Delta_{sub}H_m^*$（摩尔升华焓），则上式可适用于固-气两相平衡。

**4. 混合物及溶液**

(1) 混合物及溶液的分类

含一个以上组分(关于组分的严格定义将在第三章给出)的系统称为多组分系统。多组分系统可以是均相(单相)的，也可以是非均相(多相)的。多组分均相系统可以区分为**混合物**或**溶液**，并以不同的方法加以研究。对混合物中的各组分不分为溶剂及溶质，对各组分均选用同样的标准态；而对溶液中的各组分则将其区分为溶剂及溶质，并选用不同的标准态加以研究。

混合物有气态混合物、液态混合物和固态混合物，溶液亦有气态溶液、液态溶液和固态溶液。按溶液中溶质的导电性能来区分，溶液又分为电解质溶液和非电解质溶液(分子溶液)。

(2) 混合物的组成标度和溶液中溶质 B 的组成标度

① 混合物常用的组成标度

在 GB3102.8—93 中，有关混合物的组成标度有

(i) B 的分子浓度

$$C_B \xlongequal{\text{def}} N_B/V$$

式中，$N_B$ 为混合物的体积 $V$ 中 B 的分子数。$C_B$ 的单位为 $m^{-3}$。

(ii) B 的质量浓度

$$\rho_B \xlongequal{\text{def}} m_B/V$$

式中，$m_B$ 为混合物的体积 $V$ 中 B 的质量。$\rho_B$ 的单位为 $kg \cdot m^{-3}$。

(iii) B 的质量分数

$$w_B \xlongequal{\text{def}} m_B \Big/ \sum_A m_A$$

式中，$m_B$ 代表B的质量。$\sum_A m_A$ 代表混合物的质量。$w_B$ 为量纲一的量，其单位为1。

注意，不能把 $w_B$ 写成B% 或 $w_B$%，也不能称为B的“质量百分浓度”或B的“质量百分数”。例如将 $w(H_2SO_4)=0.15$ 写成 $H_2SO_4\%=15\%$ 是错误的。

(iv) B 的浓度或 B 的物质的量浓度

$$c_B \xlongequal{\text{def}} n_B/V$$

式中，$n_B$ 为混合物的体积 $V$ 中所含B的物质的量。$c_B$ 的单位为 $mol \cdot m^{-3}$，常用单位为 $mol \cdot dm^{-3}$。要注意，式中的混合物的体积 $V$ 不能理解为溶液的体积。由于混合物体积 $V$ 在指定压力 $p$ 时还要受温度 $T$ 的影响，因此在热力学研究中选它作为溶液中溶质B的组成标度是很不方便的。有关溶液中溶质B的组成标度，将在下面提到。

(v) B 的摩尔分数

$$x_B(\text{或 } y_B\text{— 气体混合物}) \xlongequal{\text{def}} n_B \Big/ \sum_A n_A$$

式中，$n_B$ 代表B的物质的量，$\sum_A n_A$ 代表混合物的物质的量。$x_B$ 为量纲一的量，其单位为1。$x_B$ 也称为B的物质的量分数。

(vi) B 的体积分数

$$\varphi_B \xlongequal{\text{def}} x_B V_{m,B}^* / \sum_A x_A V_{m,A}^*$$

式中，$x_A$ 和 $x_B$ 分别代表A和B的摩尔分数，$V_{m,A}^*$、$V_{m,B}^*$ 分别代表与混合物相同的温度 $T$ 和压力 $p$ 时纯A和B的摩尔体积，$\sum_A$ 代表对所有物质求和。$\varphi_B$ 为量纲一的量，其单位为1。

应注意，不允许，例如把 $\varphi_B=0.02$ 写成“2%的B”或B%=0.02。

② 溶质B的组成标度

对液态或固态溶液，组成标度是溶质B的质量摩尔浓度或溶质B的摩尔比。热力学中，对溶液的处理方法与对混合物的处理方法是不同的；对溶液中溶质B的处理方法与对溶剂A的处理方法也是不同的，故对组成变量的选择不同。国家标准中对溶质的组成特别加上了“溶质B[的]”，一般不宜省略。

(i) 溶质B的质量摩尔浓度

$$b_B(\text{或 } m_B) \stackrel{\text{def}}{=\!=\!=} n_B/m_A$$

式中，$n_B$ 代表溶质 B 的物质的量，$m_A$ 代表溶剂 A 的质量。$b_B$ 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$。

溶质 B 的质量摩尔浓度 $b_B$ 也可以用下式定义：

$$b_B(\text{或 } m_B) \stackrel{\text{def}}{=\!=\!=} n_B/n_A M_A$$

(ii) 溶质 B 的摩尔比

$$r_B \stackrel{\text{def}}{=\!=\!=} n_B/n_A$$

式中，$n_A$、$n_B$ 分别代表溶液中溶剂和溶质的物质的量。$r_B$ 为量纲一的量，单位为 1。

**5. 偏摩尔量**

(1) 偏摩尔量的定义

设 $Z$ 代表 $V$、$U$、$H$、$S$、$A$、$G$ 这些广度性质，则对多组分系统（混合物或溶液）

$$Z = f(T, p, n_A, n_B, \cdots)$$

定义

$$Z_B \stackrel{\text{def}}{=\!=\!=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$$

$Z_B$ 称为广度性质 $Z(Z = V, U, H, S, A, G)$ 的偏摩尔量，分别为

$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$ 叫偏摩尔体积

$U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$ 叫偏摩尔热力学能

$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$ 叫偏摩尔焓

$S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$ 叫偏摩尔熵

$A_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$ 叫偏摩尔亥姆霍兹函数

$G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$ 叫偏摩尔吉布斯函数

(2) 不同组分同一偏摩尔量间的关系

均相系统中，不同组分 $1, 2, \cdots, s$ 的同一偏摩尔量 $Z_1, Z_2, \cdots, Z_s$ 有如下的关系：

$$\sum_B n_B \mathrm{d}Z_B = 0$$

或

$$\sum_B x_B \mathrm{d}Z_B = 0$$

$x_B$ 为组分 B 的摩尔分数。

以上二式叫吉布斯-杜安(Gibbs-Duhem)方程。

(3) 同一组分不同偏摩尔量之间的关系

均相多组分系统中,同一组分不同偏摩尔量之间的关系,类似于纯物质定量、定组成均相系统各热力学函数之间的关系,例如

$$H_B = U_B + pV_B$$

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_p = -S_B$$

$$\left[\frac{\partial(G_B/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H_B}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H_B}{T^2}$$

等等。

**6. 化学势与物质平衡判据**

(1) 化学势的定义

一定量组成不变的均相系统,$U$、$H$、$S$、$A$、$G$ 等都可表示为两个独立变量的函数。如:

$$G = f(T, p)$$

组成可变的均相系统,$G$ 的改变还与各组分物质的量的改变有关;即 $G = f(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_s)$。

定义
$$\mu_B \xlongequal{\text{def}} \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n(C, C \neq B)}$$

$\mu_B$ 叫系统中组分 B 的化学势。其含义是:当温度、压力及组分 B 以外的各组分物质的量都不变,只是组分 B 物质的量改变时,系统的吉布斯函数对 B 的物质的量的变化率。

(2) 组成可变的均相系统的热力学基本方程

组成可变的均相系统的热力学基本方程可表示为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

由以上各式可分别得到

$$\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n(C,C\neq B)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n(C,C\neq B)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n(C,C\neq B)}$$

以上各式亦可作为化学势的定义。

(3) 纯物质的化学势

设系统为纯物质 B，物质的量为 $n_B$，则

$$G(T,p,n_B) = n_B G_{m,B}^*(T,p)$$

故有

$$\mu_B^* = G_{m,B}^*$$

上式表明，纯物质的化学势等于该物质的摩尔吉布斯函数。

(4) 物质平衡判据

① 相平衡条件

若系统中 $\alpha$,$\beta$ 两相达成平衡，则必有

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

上式即为相平衡条件，即若 $\alpha$,$\beta$ 两相达成平衡，则两相中的组分 B 在两相中的化学势 $\mu_B^\alpha$ 与 $\mu_B^\beta$ 必相等。

如若 $\mu_B^\alpha > \mu_B^\beta$，则 B 有从 $\alpha$ 相转移到 $\beta$ 相的自发趋势。

② 反应平衡条件

均相系统中反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 平衡的条件为

$$\sum_B \nu_B \mu_B d\xi = 0$$

即

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

上式表明，$0 = \sum_B \nu_B B$ 的反应达成平衡，则参与反应的各组分的化学势的代数和等于零。

**7. 气体的化学势及逸度**

(1) 理想气体的化学势

① 纯理想气体的化学势

纯理想气体的化学势在一定温度下与压力的关系为

$$\mu^*(g) = \mu^\ominus(g,T) + RT\ln\frac{p}{p^\ominus}$$

式中，$\mu^*(g)$ 为纯理想气体在 $T$、$p$ 下的化学势；$\mu^\ominus(g,T)$ 为纯理想气体在 $T$、$p^\ominus$ 下的化学势，即标准态的化学势。

② 理想气体混合物中组分 B 的化学势

理想气体混合物在一定温度下其组分 B 的化学势与其分压的关系为

$$\mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g,T) + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus}$$

式中，$\mu_B(g)$ 为理想气体混合物组分 B 在温度为 $T$，分压为 $p_B$ 时的化学势；$\mu_B^\ominus(g,T)$ 为理想气体混合物中的组分 B 在 $T$，$p^\ominus$ 条件下单独存在又具理想气体特性时的化学势，即标准态的化学势。

（2）真实气体的化学势与逸度

非理想气体的化学势在一定温度下与压力的关系可表示为

$$\mu^*(g) = \mu^\ominus(g,T) + RT\ln\frac{\tilde{p}}{p^\ominus}$$

而

$$\lim_{p\to 0}\frac{\tilde{p}}{p} = \lim_{p\to 0}\varphi = 1$$

式中，$\tilde{p}$ 叫逸度（或逸力），$\varphi$ 叫逸度因子。

对真实气体混合物，其化学势表达式为

$$\mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g,T) + RT\ln\frac{\tilde{p}_B}{p^\ominus}$$

而 $\tilde{p}_B$ 可用路易斯-兰德尔规则计算：

$$\tilde{p}_B = y_B\widetilde{p^*}$$

式中，$y_B$ 为真实气体混合物中组分 B 的摩尔分数，$\widetilde{p^*}$ 为在相同 $T$、$p$ 下 B 单独存在（纯 B）时的逸度。

要注意，以上不管是纯理想气体、真实气体，还是它们的混合物中的组分 B，其化学势的标准状态的选择都是温度为 $T$，压力为 $p^\ominus$ 下并表现出理想气体特性的气体纯物质 B 的（假想）状态。

**8. 拉乌尔定律和亨利定律**

**拉乌尔定律和亨利定律是稀溶液的两个重要的经验规律。**

（1）拉乌尔定律

平衡时，稀溶液中，溶剂 A 在气相中的蒸气分压 $p_A$ 等于纯溶剂在同一温度的饱和蒸气压 $p_A^*$ 乘以溶液中溶剂的摩尔分数 $x_A$。这称为**拉乌尔定律**。

用数学式表达拉乌尔定律为

$$p_A = p_A^* x_A$$

（2）亨利定律

在一定温度下，微溶的气体 B 在溶剂 A 中的溶解度 $x_B$（或 $b_B$）与该气体在气相中的分压 $p_B$ 成正比。也可表述为：在一定温度下，稀溶液中挥发性溶质 B 与其

蒸气达到平衡时气相中的分压 $p_B$ 与该溶质 B 在液相中的溶解度 $x_B$(或 $b_B$) 成正比。这称为**亨利定律**。

用数学式表达亨利定律为

$$p_B = k_{x,B}x_B$$

或

$$p_B = k_{b,B}b_B$$

式中，$k_{x,B}$、$k_{b,B}$ 为以不同组成标度表示的亨利系数，单位分别是 Pa、Pa · kg · $mol^{-1}$。

各种表达式亦可倒过来表示，例如还可表示为 $b_B = k'_{b,B}p_B$，显然 $k'_{b,B} = 1/k_{b,B}$。

应用亨利定律时要注意其不同表达形式所对应的亨利系数及其单位。还要注意亨利定律适用于稀溶液中的溶质分子与气相同种分子相平衡，即亨利定律应用于稀溶液中溶质在液相及气相中具有相同分子形态的场合。

**9. 理想液态混合物**

(1) 理想液态混合物的定义

**理想液态混合物**(一些教材中仍称为理想溶液)可定义为：在一定温度下，液态混合物中任意组分 B 在全部组成范围内 ($x_B = 0 \rightarrow x_B = 1$) 都遵守拉乌尔定律 $p_A = p_A^* x_A$ 的液态混合物，叫理想液态混合物。

(2) 理想液态混合物中任意组分的化学势

自液、气的两相平衡条件并引入拉乌尔定律可以导出

$$\mu_B(l) = \mu_B^{\ominus}(l,T) + RT\ln x_B$$

式中，$\mu_B(l)$为理想液态混合物中任意组分 B 的化学势；$x_B$ 为理想液态混合物中任意组分 B 的摩尔分数；$\mu_B^{\ominus}(l,T)$ 为当 $x_B = 1$ 时，即组分 B 为纯液体状态，且温度为 $T$，压力为 $p^{\ominus}$ 时的化学势，该状态即取做标准状态。

也可将式 $\mu_B(l) = \mu_B^{\ominus}(l,T) + RT\ln x_B$ 作为理想液态混合物的定义，即凡是 $x_B = 0$ 至 $x_B = 1$ 的全部组成范围内，液态混合物中的任意组分 B 均符合该式这一关系的液态混合物，称为**理想液态混合物**。

**10. 理想液态混合物的性质**

(1) 理想液态混合物的混合性质

在定温、定压下，由一个以上纯组分混合成理想液态混合物时，体积不变，焓也不变，但熵增大，而吉布斯函数减小。此即为**理想液态混合物的混合性质**，可用数学式表达为

$$\Delta_{mix}V = 0$$

$$\Delta_{mix}H = 0$$

$$\Delta_{mix}S = -R\sum n_B \ln x_B > 0$$

$$\Delta_{mix}G = RT\sum n_B \ln x_B < 0$$

式中，$\Delta_{mix}V$、$\Delta_{mix}H$、$\Delta_{mix}S$、$\Delta_{mix}G$ 分别为混合体积、混合焓、混合熵、混合吉布斯函数。

(2) 理想液态混合物的气液平衡

① A、B二组分理想液态混合物任意组分的蒸气压均遵守拉乌尔定律，故有

$$p_A = p_A^* x_A \qquad p_B = p_B^* x_B$$

则
$$p = p_A + p_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$$

上式表明，理想液态混合物与其蒸气达成气、液两相平衡时，气相总压 $p$ 与液相组成 $x_B$ 呈线性关系。

② 气相组成 $(y_B)$ 与液相组成$(x_B)$ 的关系

二组分 A、B 形成的理想液态混合物，当达到气、液两相平衡时，由拉乌尔定律和分压定义，则有 $p_A = p_A^* x_A$，$p_B = p_B^* x_B$；$p_A = py_A$，$p_B = py_B$，于是可得

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_A^*}{p}, \qquad \frac{y_B}{x_B} = \frac{p_B^*}{p}$$

③ 理想液态混合物的蒸气总压与气相组成的关系

由 A、B 二组分形成的理想液态混合物，有

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_B^* - (p_B^* - p_A^*)y_B}$$

上式表明，对二组分理想液态混合物，当气、液两相平衡时，液态混合物的蒸气总压与气相组成 $y_B$ 不呈直线关系。

**11. 理想稀溶液**

(1) 理想稀溶液的定义

一定温度下，溶剂和溶质分别遵守拉乌尔定律和亨利定律的稀溶液称为理想稀溶液。

(2) 理想稀溶液中溶剂和溶质的化学势

① 理想稀溶液中溶剂的化学势

因为理想稀溶液中的溶剂遵守拉乌尔定律，所以从气、液两相平衡条件，引入拉乌尔定律，可以导出稀溶液中溶剂 A 的化学势：

$$\mu_A(l) = \mu_A^{\ominus}(l,T) + RT\ln x_A$$

式中，$\mu_A^{\ominus}(l,T)$ 为 $x_A = 1$ 时，即组分 A 为纯液体状态且温度为 $T$，压力为 $p^{\ominus}$ 时的化学势，把该状态取做标准状态，即 $\mu_A^{\ominus}(l,T)$ 为标准状态化学势

由于 ISO 及 GB 已选定 $b_B$ 为溶液中溶质 B 的组成标度，故对理想稀溶液中的溶剂，有

$$x_A = \frac{1/M_A}{1/M_A + \sum_B b_B} = \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B}$$

式中，$\sum_B b_B$ 为理想稀溶液中所有溶质的质量摩尔浓度的总和。由

$$\ln x_A = \ln \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} = -\ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right)$$

对理想稀溶液，则 $M_A \sum_B b_B \ll 1$，于是

$$-\ln\left(1 + M_A \sum_B b_B\right) = -M_A \sum_B b_B + \left(M_A \sum_B b_B\right)^2/2 + \cdots \approx -M_A \sum_B b_B$$

故对理想稀溶液中溶剂 A 的化学势可表达为

$$\mu_A(\mathrm{l}) = \mu_A^{\ominus}(\mathrm{l}, T) - RTM_A \sum_B b_B$$

② 理想稀溶液中溶质的化学势

因为理想稀溶液中的溶质遵守亨利定律，所以从气、液平衡条件出发，引入亨利定律可以导出理想稀溶液中溶质 B 的化学势

$$\mu_{b,B} = \mu_{b,B}^{\ominus}(T) + RT\ln \frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

式中，$\mu_{b,B}^{\ominus}(T)$ 为 $b_B = b^{\ominus}$ ($b^{\ominus} = 1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$) 而仍保持理想稀溶液特性(溶质遵守亨利定律，见图 2-1)，且温度为 $T$，压力为 $p^{\ominus}$ 的稀溶液中的溶质 B 所处的(假想)状态的化学势。并将该假想状态取做标准状态，亦即 $\mu_{b,B}^{\ominus}(T)$ 为标准状态的化学势，显然它与溶质的性质、溶剂的性质及温度 $T$ 有关(压力已定为 $p^{\ominus}$)。

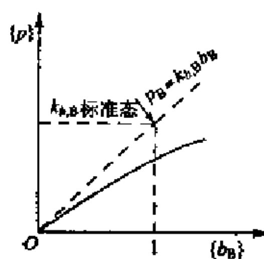


图 2-1 溶液中溶质 B 的标准态
(以质量摩尔浓度 $b_B$ 表示)

③ 理想稀溶液的蒸气总压与液相组成的关系

对于二组分 A、B 组成的理想稀溶液，若溶剂 A 和溶质 B 都是挥发的，则该理想稀溶液的蒸气总压与液相组成的关系为

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + k_{b,B} b_B$$

**12. 稀溶液的依数性**

稀溶液的渗透压等性质的量值与溶液中所含溶质的分子(或离子)的数目成正比，而与分子(或离子)的性质无关，故称为稀溶液的依数性。

(1) 稀溶液凝固点降低

当稀溶液凝固只析出纯溶剂，而溶质不同时析出时，稀溶液的凝固点比纯溶

剂的凝固点降低。可由热力学推得

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f b_B$$

式中，$T_f^*$ 为纯溶剂的凝固点；$T_f$ 为稀溶液的凝固点；$b_B$ 为稀溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度；$k_f$ 为凝固点降低常数，它与溶剂的性质有关，即

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus}H_m^*(A)}$$

(2) 稀溶液的沸点上升

若稀溶液中所含溶质是不挥发性溶质，则稀溶液沸点比纯溶剂沸点上升，可由热力学推得

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = k_b b_B$$

式中，$T_b^*$ 为纯溶剂的沸点；$T_b$ 为稀溶液的沸点；$b_B$ 为稀溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度；$k_b$ 为沸点上升系数，它仅与溶剂的性质有关，即

$$k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap}H_m^*(A)}$$

(3) 稀溶液的渗透压

根据实验或热力学推导可得到，稀溶液的渗透压与溶液中所含溶质 B 的物质的量浓度成正比，可表示成

$$\Pi = c_B RT$$

式中，$\Pi$ 为稀溶液的渗透压；$c_B$ 为溶质B的物质的量浓度；$R$、$T$ 分别为普适气体常量和热力学温度。

**13. 真实液态混合物、真实溶液组分的活度及活度因子**

(1) 真实液态混合物中任意组分 B 的活度及活度因子

真实液态混合物中任意组分 B，其化学势表达式为

$$\mu_B(l) = \mu_B^{\ominus}(l,T) + RT\ln a_B$$

而

$$a_B \xlongequal{\text{def}} f_B x_B$$

且

$$\lim_{x_B \to 1} f_B = \lim_{x_B \to 1}(a_B/x_B) = 1$$

式中，$a_B$、$f_B$ 分别为组分 B 的活度和活度因子。

$\mu_B^{\ominus}(l,T)$ 为标准态的化学势，这个标准态与理想液态混合物中组分 B 的标准态是相同的，即为温度 $T$，压力 $p^{\ominus}$ 下的纯液态 B 的状态。

活度因子可由下式计算

$$f_B = p_B / p_B^* x_B$$

(2) 真实溶液中溶剂和溶质的活度及渗透因子与活度因子

① 真实溶液中溶剂的活度和渗透因子

真实溶液中溶剂 A 的化学势表达式为

$$\mu_A(l)=\mu_A^{\ominus}(l,T)+RT\ln a_A$$

同时定义了溶剂 A 的渗透因子

$$\varphi \xlongequal{\text{def}} -\left(M_A\sum_B b_B\right)^{-1}\ln a_A$$

于是有

$$\mu_A(l)=\mu_A^{\ominus}(l,T)-RT\left[\varphi\left(M_A\sum_B b_B\right)\right]$$

② 真实溶液中溶质的活度和活度因子

真实溶液中溶质 B 的组成标度用溶质 B 的质量摩尔浓度 $b_B$ 表示，且 $p$ 与 $p^{\ominus}$ 差别不大时，其化学势表达式为

$$\mu_{b,B}=\mu_{b,B}^{\ominus}(T)+RT\ln a_{b,B}$$

并定义

$$a_{b,B}\xlongequal{\text{def}}\gamma_{b,B}b_B/b^{\ominus}$$

而

$$\lim_{\sum b_B\to 0}\gamma_{b,B}=\lim_{\sum b_B\to 0}\frac{a_{b,B}b^{\ominus}}{b_B}=1$$

式中，$a_{b,B}$、$\gamma_{b,B}$ 分别为真实溶液中溶质 B 的活度和活度因子。

由于 ISO 和 GB 中选用 $b_B$ 作为溶液的组成标度（选用 $x_B$ 及 $c_B$ 作为混合物的组成标度），故以往常用的以摩尔分数 $x$ 和浓度 $c$ 做溶液组成标度的活度 $a_{x,B}$、$a_{c,B}$ 及相应的活度因子 $\gamma_{x,B}$ 和 $\gamma_{c,B}$ 本书不再介绍。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 克拉珀龙方程及克劳休斯-克拉珀龙方程（简称克-克方程）的应用，特别是应用克-克方程的不定积分式和定积分式计算摩尔相变焓及液体或固体不同温度下的饱和蒸气压。

(2) 利用拉乌尔定律及亨利定律的简单计算。

(3) 理想液态混合物的气、液平衡计算，特别是计算气、液两相的平衡组成。

(4) 理想稀溶液的气、液平衡计算。

(5) 理想稀溶液依数性规律的计算。

(6) 真实液态混合物活度因子及活度的计算。

**【考试热点】**

(1) 纯物质相平衡条件。

(2) 克拉珀龙方程与克-克方程应用对象及精确度的比较。

(3) 偏摩尔量的定义与识别。

(4) 偏摩尔量间的关系(不同组分同一偏摩尔量间关系;同一组分不同偏摩尔量间关系)。

(5) 化学势定义与识别。

(6) 化学势判据及其应用(应用于相平衡及化学平衡)。

(7) 拉乌尔定律及亨利定律的文字表述及公式表达。

(8) 拉乌尔定律及亨利定律的应用对象。

(9) 不同气体在一定溶剂中溶解的亨利系数大小(注意其单位及对应的亨利定律的公式形式)与气体溶解度的关系。

(10) 理想液态混合物的定义。

(11) 理想液态混合物的混合性质。

(12) 理想稀溶液的定义。

(13) 稀溶液凝固点下降、沸点上升必须满足的条件。

(14) 渗透压的依数性质。

(15) 理想系统(纯理想气体、混合理想气体、理想液态混合物、理想稀溶液)中,组分的化学势表达式及其标准态的规定。

(16) 真实系统(真实气体、真实气体混合物、真实液态混合物、真实溶液)中,组分的化学势表达式及其标准态的规定。

(17) 活度因子 $f_B$ 的计算。

(18) 逸度及逸度因子。

## 典型例题

**例1** 环己烷的正常沸点为 80.75 ℃,在正常沸点下的摩尔汽化焓 $\Delta_{vap}H_m=30.08\ kJ\cdot mol^{-1}$,在此温度以及 101 325 Pa 下,液体和蒸气的摩尔体积分别为 $116.7\times10^{-6}\ m^3\cdot mol^{-1}$、$28.97\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$。

(1) 计算环己烷在正常沸点时 $\frac{dp}{dT}$ 的近似值(即忽略液体的体积)和精确值(考虑液体体积);

(2) 估计 100 kPa 时的沸点(标准沸点);

(3) 应将压力降低到多少 Pa,可使环己烷在 25 ℃时沸腾?

[题解] (1) 由克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T[V_m(g)-V_m(l)]}\approx\frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(g)}=\frac{\Delta_{vap}H_m p}{RT^2}=$$

$$\frac{30.08\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\times101\ 325\ \text{Pa}}{8.314\ 5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(353.9\ \text{K})^2}\approx2\ 927\ \text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\quad(\text{近似值})$$

$$\frac{\text{d}p}{\text{d}T}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T[V_{\text{m}}(\text{g})-V_{\text{m}}(\text{l})]}=$$

$$\frac{30.08\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{353.9\ \text{K}\times(28.97\times10^{-3}-0.116\ 7\times10^{-3})\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}=$$

$2\ 945.8\ \text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ （精确值）

(2) $\dfrac{\Delta p}{\Delta T}\approx\dfrac{\text{d}p}{\text{d}T}=2\ 945.8\ \text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta T=\frac{\Delta p}{2\ 945.8\ \text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}}=\frac{(100\ 000-101\ 325)\ \text{Pa}}{2\ 945.8\ \text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}}=-0.449\ 8\text{K}$$

$T-353.9\ \text{K}=-0.449\ 8\ \text{K}$

$T=353.5\ \text{K}$

(3) 由克劳修斯-克拉珀龙方程式积分式

$$\ln\frac{p(\text{l},298.15\ \text{K})}{101\ 325\ \text{Pa}}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=$$

$$\frac{30.08\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\times\left(\frac{1}{353.9\ \text{K}}-\frac{1}{298.15\ \text{K}}\right)$$

$p\ (\text{l},298.15\ \text{K})=14\ 980\ \text{Pa}$

[导引] 要注意(i)正常沸点与标准沸点的区别；(ii)克拉珀龙方程及克-克方程的应用范围及其精确度的差异。

**例 2** 固态氨的饱和蒸气压为 $\ln(p/\text{kPa})=21.01-\dfrac{3\ 754}{T/\text{K}}$，液态氨的饱和蒸气压为 $\ln(p/\text{kPa})=17.47-\dfrac{3\ 065}{T/\text{K}}$。

试求

(1) 三相点的温度、压力；

(2) 三相点的蒸发焓、升华焓和熔化焓。

[题解] (1) 三相点的 $T$，$p$：

$21.01-\dfrac{3\ 754}{T/\text{K}}=17.47-\dfrac{3\ 063}{T/\text{K}}$， $T=195.2\ \text{K}$

$\dfrac{\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}}{R}=3\ 754\ \text{K}$

$\ln(p/\text{kPa})=21.01-\dfrac{3\ 754}{195.2}=1.778$， $p=592\ \text{kPa}$

(2) 把 $\ln p=\dfrac{-\Delta H}{RT}+B$ 与蒸气压式比较得

$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}=3\ 754\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=31.21\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=3\ 063\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=25.47\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_{fus}H_m = \Delta_{sub}H_m - \Delta_{vap}H_m = 5.74\ kJ \cdot mol^{-1}$

［导引］ 解题关键：(i)理解三相点的含义，三相点的 $T$、$p$ 值必同时满足固态饱和蒸气压及液态饱和蒸气压与温度的关系式；(ii)掌握物质的熔化焓、汽化焓和升华焓三者的关系。

**例 3** 在 20～70 ℃，Hg(l)的饱和蒸气压 $p$ 与温度 $T$ 的关系式为：

$$\ln(p/Pa) = 29.139 - 7\ 663.0(K/T) - 0.848\ln(T/K)$$

试求汞在 25 ℃时的饱和蒸气压下，蒸发过程的 $\Delta H_m$、$\Delta S_m$、$\Delta G_m$ 及 $\Delta A_m$ 各为若干？

假设在 25 ℃时 Hg 的饱和蒸气压下，$V_m$(Hg,l)与 $V_m$(Hg,g)相比较，$V_m$(Hg,l) 可忽略不计。气体视为理想气体。

［题解］

$$\Delta H_m = RT^2 \cdot \frac{d\ln(p/Pa)}{dT} = RT^2\left(\frac{7\ 663.0\ K}{T^2} - \frac{0.848}{T}\right) =$$

$$R(7\ 663.0 - 0.848\ T/K)\ K = 61.61\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$\Delta S_m = \Delta H_m / 298.15\ K = 206.6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

因为 $dT = 0, dp = 0$，且为可逆相变，故 $\Delta G_m = 0$

$$\Delta A_m = \Delta G_m - \Delta(pV_m) = -pV_m(g) = -RT =$$

$$-298.15 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} = -2.479\ kJ \cdot mol^{-1}$$

［导引］ 该题将克劳休斯-克拉珀龙方程的不定积分式与求纯物质可逆相变过程热力学量的变化结合起来，具一定综合性，是考研题常见的题型。

**例 4** 已知液体 A(l)的饱和蒸气压与温度的关系为：$\ln(p^*/Pa) = -\frac{4\ 200}{T/K} + 22.513$

(1) 计算 350 K 时，A(l)的饱和蒸气压 $p^*$；

(2) 计算下述过程的 $\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$(设蒸气为理想气体)。

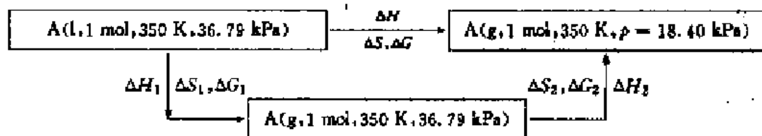



［题解］ (1) 将 $T$ =350 K 代入 $p^*$ 与 $T$ 的关系式，得

$$\ln(p^*/Pa) = \frac{-4\ 200}{350\ K/K} + 22.513 = 10.513$$

所以 $p^* = 36.79\ kPa$

(2) 所列变化过程为不可逆相变过程，可设计如下可逆途径，进行计算：




$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2,\ \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2,\ \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$\Delta H_1$ 可由 $p^*$ 与 $T$ 的关系式求得，即

$$\frac{\mathrm{d}\ln(p^*)}{\mathrm{d}T}=\frac{4\ 200\ \mathrm{K}}{T^2}=\frac{\Delta H_1}{RT^2}$$

由此 $\Delta H_1 = 1\ \mathrm{mol}\times 4\ 200\ \mathrm{K}\times R =$

$$4\ 200\ \mathrm{K}\times 8.314\ 5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=34.92\ \mathrm{kJ}$$

$\Delta H_2 = 0$ （因是理想气体定温过程）

所以 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 34.92\ \mathrm{kJ}+0=34.92\ \mathrm{kJ}$

$$\Delta S_1=\frac{\Delta H_1}{T}=\frac{34.92\times 10^3\ \mathrm{J}}{350\ \mathrm{K}}=99.77\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2=-nR\ln\frac{p_2}{p_1}=$$

$$-1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ 5\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\ln\frac{18.40}{36.79}=5.763\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

故 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 =(99.77+5.763)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=105.33\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta G_1 = 0$ （因是定温定压可逆相变化）

$$\Delta G_2 = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=1\ \mathrm{mol}\times 8.314\ 5\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 350\ \mathrm{K}\times\ln\frac{18.40}{36.79}=$$

$$-2\ 017\ \mathrm{J}=-2.017\ \mathrm{kJ}$$

所以 $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 =0-2.017\ \mathrm{kJ}=-2.017\ \mathrm{kJ}$

或 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S =(34.92-350\times 105.53\times 10^{-3})=-2.016\ \mathrm{kJ}$

**［导引］** **该题解题关键是如何正确设计可逆途径，设计可逆途径的原则是：(i)过程的每一步必须可逆；(ii)每一步有相应的计算公式；(iii)有可利用计算的数据。本题所设可逆途径中最重要的一步是如何设计可逆相变化过程，可逆相变时的温度、压力必满足所给定的A(l)的饱和蒸气压与温度 $T$ 的关系，所以选定 $T=350$ K 时，$p^*=36.79$ kPa 下的相变化，必为可逆相变。**

**该题也是把热力学函数变化值的计算与克-克方程相结合的典型综合题，是研究生入学考试中的常见题型。**

**例 5** 试比较和论证下列四种状态纯水的化学势大小顺序：

(1) 373.15 K，101 325 Pa 液态水的化学势 $\mu_1$；

(2) 373.15 K，101 325 Pa 水蒸气的化学势 $\mu_2$；

(3) 373.15 K，202 650 Pa 液态水的化学势 $\mu_3$；

(4) 373.15 K，202 650 Pa 水蒸气的化学势 $\mu_4$。

**［题解］** 在水的正常沸点时 $\mu_1=\mu_2$；

在温度为 373.15 K 及 202 650 Pa 下 $\mu_4>\mu_3$。

因为 $\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}^*}{\partial p}\right)_T=V_\mathrm{m}^*>0$

所以　　$\mu_3 > \mu_1$

　　　　$\mu_4 > \mu_2$

故　　　$\mu_4 > \mu_3 > \mu_2 = \mu_1$

[导引]　化学势作为判据应用于纯物质相变过程，若两相平衡，则两相的化学势必然相等；若两相未建立平衡，则物质必由化学势高的一相自发地向化学势低的一相转移，由此可推断四种状态的纯水，其化学势的相对大小。

**例 6**　100 ℃时，纯 $CCl_4$ 及纯 $SnCl_4$ 的蒸气压分别为 $1.933\times10^5$ Pa 及 $0.666\times10^5$ Pa。这两种液体可组成理想液态混合物。假定以某种配比混合成的这种液态混合物，在外压力为 $1.013\times10^5$ Pa 的条件下，加热到 100 ℃时开始沸腾。计算：

(1) 沸腾时该液态混合物的液相组成；

(2) 该液态混合物开始沸腾时的第一个气泡的组成。

[题解]　分别以 A 和 B 代表 $CCl_4$ 和 $SnCl_4$，则

$$p_A^* = 1.933\times10^5\ \text{Pa};\ p_B^* = 0.666\times10^5\ \text{Pa}$$

(1) $p = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$

$$x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{1.013\times10^5\ \text{Pa} - 1.933\times10^5\ \text{Pa}}{0.666\times10^5\ \text{Pa} - 1.933\times10^5\ \text{Pa}} = 0.726$$

(2) 开始沸腾时第一个气泡的组成，即上述溶液的平衡气相组成，设为 $y_B$，则

$$y_B p = p_B = x_B p_B^*$$

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{p} = \frac{0.726\times0.666\times10^5\ \text{Pa}}{1.013\times10^5\ \text{Pa}} = 0.477$$

$$y_A = 1 - y_B = 0.523$$

[导引]　理想液态混合物任一组分都遵守拉乌尔定律。

**例 7**　已知 101.325 kPa 下，纯苯(A)的标准沸点和蒸发焓分别为 353.3 K 和 30 726 $J\cdot mol^{-1}$，纯甲苯(B)的标准沸点和蒸发焓分别为 383.7 K 和 31 999 $J\cdot mol^{-1}$。苯和甲苯形成理想液态混合物，若有该种液态混合物在 101.325 kPa，373.1 K 沸腾，计算混合物的液相组成。

[题解]　在 373.1 K 苯的饱和蒸气压为 $p_{A,2}^*$，则

$$\ln\left(\frac{p_{A,2}^*}{p_{A,1}^*}\right) = -\frac{30\ 726}{8.314}\left(\frac{1}{373.1} - \frac{1}{353.3}\right) = 0.555\ 1$$

$$p_{A,2}^* = 1.742\ 2\times p_{A,1}^* = 1.742\ 2\times p^{\ominus} = 176.525\ \text{kPa}$$

在 373.1 K 甲苯的饱和蒸气压为 $p_{B,2}^*$，则

$$\ln\left(\frac{p_{B,2}^*}{p_{B,1}^*}\right) = -\frac{31\ 999}{8.314}\left(\frac{1}{373.1} - \frac{1}{383.7}\right) = -0.285\ 0$$

$p_{B,2}^{*} = 0.752\,0 \times p^{\ominus} = 76.198\ \text{kPa}$

在液态混合物沸腾时(101.325 kPa 下):

$p = p_{A,2}^{*} x_A + p_{B,2}^{*}(1 - x_A)$

$$x_A = \frac{p - p_{B,2}^{*}}{p_{A,2}^{*} - p_{B,2}^{*}} = \frac{101.325 - 76.198}{176.525 - 76.198} = 0.250$$

$x_B = 0.750$

[导引] 该题需先由克劳休斯-克拉珀龙方程求出纯苯(A)、纯甲苯(B)在 373.1 K 的饱和蒸气压。

**例 8** 20 ℃时,当 HCl 的分压力为 $1.013 \times 10^5$ Pa,它在苯中的平衡组成(以摩尔分数表示)为 0.042 5。若 20 ℃时纯苯的蒸气压为 $0.100 \times 10^5$ Pa,问苯与 HCl 的总压力为 $1.013 \times 10^5$ Pa 时,100 g 苯中至多可以溶解 HCl 多少克?(已知 HCl 的 $M_r = 36.46$,$C_6H_6$ 的 $M_r = 78.11$。)

[题解] 按理想稀溶液处理:$p(\text{HCl}) = k_x(\text{HCl})\, x(\text{HCl})$

$$k_x(\text{HCl}) = \frac{p(\text{HCl})}{x(\text{HCl})} = \frac{1.013 \times 10^5\ \text{Pa}}{0.042\,5} = 23.84 \times 10^5\ \text{Pa}$$

$$p = p(\text{HCl}) + p(\text{苯}) = k_x(\text{HCl})x(\text{HCl}) + p^{*}(\text{苯})[1 - x(\text{HCl})] = p^{*}(\text{苯}) + [k_x(\text{HCl}) - p^{*}(\text{苯})]x(\text{HCl})$$

则

$$x(\text{HCl}) = \frac{p - p^{*}(\text{苯})}{k_x(\text{HCl}) - p^{*}(\text{苯})} = \frac{1.013 \times 10^5\ \text{Pa} - 0.100 \times 10^5\ \text{Pa}}{23.84 \times 10^5\ \text{Pa} - 0.100 \times 10^5\ \text{Pa}} = 0.038\,5$$

$$x(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{HCl}) + n(\text{苯})} = \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{HCl}) + \left(\dfrac{100\ \text{g}}{78.11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)} = 0.038\,5$$

解得 $n(\text{HCl}) = 0.051\,3\ \text{mol}$

则 $m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0.051\,3\ \text{mol} \times 36.46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.87\ \text{g}$

[导引] 理想稀溶液中溶剂遵守拉乌尔定律,溶质遵守亨利定律。

**例 9** 已知 25 ℃时,苯蒸气和液态苯的标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^{\ominus}$) 分别为 82.93 kJ · mol$^{-1}$和 48.66 kJ · mol$^{-1}$,在 101 325 Pa 下苯的沸点是 80.1 ℃。若 25 ℃时甲烷溶在苯中,平衡的组成 $x(CH_4) = 0.004\,3$ 时,则与其平衡的气相中,$CH_4$ 的分压力为 245 kPa。试计算:

(1) 25 ℃时,当 $x(CH_4) = 0.01$ 时的甲烷-苯溶液的蒸气总压力 $p$;

(2) 与上述溶液成平衡的气相组成 $y(CH_4)$。

［题解］ (1) 先求甲烷溶在苯中的亨利系数：

$$k_x(CH_4)=\frac{p(CH_4)}{x(CH_4)}=\frac{245\times10^3\ Pa}{0.004\ 3}=5.698\times10^7\ Pa$$

再求总压力 $p$，为此先求 $p_A^*(25\ ℃)$：

由克-克方程，即

$$\ln\frac{p_A^*(25\ ℃)}{101\ 325\ Pa}=\frac{\Delta_{vap}H_m(C_6H_6)}{R}\left(\frac{1}{353.25\ K}-\frac{1}{298.15\ K}\right)$$

$$\Delta_{vap}H_m(C_6H_6)=\Delta_fH_m^\ominus(C_6H_6,g,298.15\ K)-\Delta_fH_m^\ominus(C_6H_6,l,298.15\ K)=$$
$$(82.93-48.66)\ kJ\cdot mol^{-1}=34.27\ kJ\cdot mol^{-1}$$

则 $$\ln\frac{p_A^*(25\ ℃)}{101\ 325\ Pa}=\frac{34\ 270\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times\left(\frac{1}{353.25\ K}-\frac{1}{298.15\ K}\right)=-2.157$$

解得 $p_A^*(25\ ℃)=11\ 726.9\ Pa$

则 $$p(总)=p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)+k_x(CH_4)x(CH_4)=$$
$$11\ 726.9\ Pa\times0.99+5.698\times10^7\ Pa\times0.01=581\ 409.7\ Pa$$

(2) $$y(CH_4)=\frac{p(CH_4)}{p}=\frac{k_x(CH_4)x(CH_4)}{p}=\frac{5.698\times10^7\ Pa\times0.01}{581\ 409.7\ Pa}=0.980$$

［导引］ 该题把亨利定律、拉乌尔定律、克劳休斯-克拉珀龙方程综合在一起求解，并注意如何从苯在液态及气态的标准摩尔生成焓数据求取苯的摩尔汽化焓。

**例 10** 组分 A 和组分 B 形成理想液态混合物，已知 330 K 时纯组分 A 的饱和蒸气压 $p_A^*=67.89\ kPa$，组分 A 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m(A)=5\ 954\ J\cdot mol^{-1}$，纯组分 B 的饱和蒸气压 $p_B^*=24.32\ kPa$，组分 B 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m(B)=8\ 303\ J\cdot mol^{-1}$，试求：

(1) 在 330 K 时，与 $x_A=0.25$ 的混合物成平衡的蒸气组成及蒸气总压力 $p$；

(2) 将上述气相于总压力不变时，冷却到 310 K，并达到平衡，试求该条件下平衡蒸气组成及平衡液相组成；

(3) 根据(2)所得结果，若起始态共有 10 mol(g)的气相物质，那么可得冷凝的液相物质的量 $n$(l)为多少？

［题解］ (1) $$p=p_A^*x_A+p_B^*x_B=$$
$$[67.89\times0.25+24.32\times(1-0.25)]\ kPa=35.21\ kPa$$

$y_A=p_A/p=67.89\times0.25/35.21=0.482$　　$y_B=0.518$

(2) 设 310 K 时，组分 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 $p_{A,2}^*$、$p_{B,2}^*$

$$\ln(p_{A,2}^*/p_{A,1}^*)=\frac{-\Delta_{vap}H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=-\frac{5\ 954}{8.314}\left(\frac{330-310}{330\times310}\right)=-0.14$$

$$\ln(p_{B,2}^*/p_{B,1}^*) = \frac{-\Delta_{vap}H_m(B)}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) = -\frac{8\ 303}{8.314}\left(\frac{330-310}{330\times 310}\right) = -0.195$$

解得， $p_{A,2}^* = 59.02\ \text{kPa}$ $\quad p_{B,2}^* = 20.05\ \text{kPa}$

$$p = p_{A,2}^* x_{A,2} + p_{B,2}^* x_{B,2}$$

$$x_{A,2} = \frac{p - p_{B,2}^*}{p_{A,2}^* - p_{B,2}^*} = \frac{35.21-20.05}{59.02-20.05} = 0.389$$

$$x_{B,2} = 0.611 \qquad y_{A,2} = \frac{p_{A,2}^* x_{A,2}}{p} = \frac{59.02\times 0.389}{35.21}$$

$$y_{A,2} = 0.652 \qquad y_{B,2} = 0.348$$

(3) $n(\text{l}) + n(\text{g}) = 10\ \text{mol}$

$$\frac{n(\text{l})}{n(\text{g})} = \frac{y_{A,2}-y_A}{y_A - x_{A,2}} = \frac{0.652-0.482}{0.482-0.389} = 1.83$$

解得 $n(\text{l}) = 6.464\ \text{mol}$

[导引] 该题把克劳休斯-克拉珀龙方程、拉乌尔定律、杠杆规则等综合在一起求解。

**例 11** 在 60 ℃，把水(A)和有机物(B)混合，形成两个液层。一层(α)为水中含质量分数 $w_B = 0.17$ 的有机物的稀溶液；另一层(β)为有机物液体中含质量分数 $w_A = 0.045$ 的稀的水溶液。若两液层均可看做理想稀溶液，求此混合系统的气相总压力及气相组成。(已知在 60 ℃时 $p_A^* = 19.97\ \text{kPa}$，$p_B^* = 40.00\ \text{kPa}$，有机物的相对分子质量 $M_r = 80$)

[题解] 理想稀溶液，溶剂符合拉乌尔定律，溶质符合亨利定律。

$$p = p_A^\alpha + p_B^\alpha = p_A^* x_A^\alpha + k_{x,B}^\alpha x_B^\alpha = p_B^\beta + p_A^\beta = p_B^* x_B^\beta + k_{x,A}^\beta x_A^\beta$$

平衡时，$p_A^\alpha = p_A^\beta$，$p_B^\alpha = p_B^\beta$，则

$$p = p_A^* x_A^\alpha + p_B^* x_B^\beta =$$

$$1.997\times 10^4\ \text{Pa}\times\frac{83\ \text{g}/18\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{83\ \text{g}/18\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+17\ \text{g}/80\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} +$$

$$4.000\times 10^4\ \text{Pa}\times\frac{95.5\ \text{g}/80\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{95.5\ \text{g}/80\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+4.5\ \text{g}/18\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} =$$

$$52.16\ \text{kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{1.997\times 10^4\ \text{Pa}\times 0.956}{52.16\ \text{kPa}} = 0.366$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.634$$

[导引] 该题中应用理想稀溶液溶剂符合拉乌尔定律，溶质符合亨利定律并结合每一种物质在每一相中的压力相等这一相平衡条件进行求解。

**例 12** 25 ℃下，一定量的纯液体 A 和纯液体 B 相混合，平衡时分为两层(α 和 β)，测得 α 和 β 液相的组成(以组分 B 的摩尔分数表示)分别为 0.98 和 0.01。假定两溶液均可近似按理想稀溶液处理，求组分 A 与 B 在 α 和 β 溶液中亨利系

数之比值。(已知在该温度下纯液体 A 的饱和蒸气压是纯液体 B 饱和蒸气压的 1.50 倍。)

[题解] α 相 $x_B^\alpha = 0.98$ $x_A^\alpha = 0.02$

$p_B^\alpha = p_B^* x_B^\alpha$ $p_A^\alpha = k_{x,A}^\alpha x_A^\alpha$

β 相 $x_B^\beta = 0.01$ $x_A^\beta = 1 - 0.01 = 0.99$

$p_B^\beta = k_{x,B}^\beta x_B^\beta$ $p_A^\beta = p_A^* x_A^\beta$

$p_A^\alpha = p_A^\beta$ $k_{x,A}^\alpha x_A^\alpha = p_A^* x_A^\beta$

$p_B^\alpha = p_B^\beta$ $k_{x,B}^\beta x_B^\beta = p_B^* x_B^\alpha$

$$\frac{k_{x,A}^\alpha}{k_{x,B}^\beta} = \frac{p_A^* x_A^\beta x_B^\beta}{p_B^* x_B^\alpha x_A^\alpha} = 1.50 \times \frac{0.99 \times 0.01}{0.98 \times 0.02} = 0.758$$

[导引] 该题中应用理想稀溶液溶剂符合拉乌尔定律,溶质符合亨利定律并结合每一种物质在每一相中的压力相等这一相平衡条件进行求解。

**例 13** 人的血浆的凝固点为−0.560 ℃,求 37.0 ℃时血浆的渗透压。已知 37 ℃时水的体积质量为 998.2 $kg \cdot m^{-3}$,水的凝固点降低系数 $k_f = 1.86\ K \cdot kg \cdot mol^{-1}$。血浆可视为稀溶液。

[题解] $\Pi = c_B RT$

对稀溶液:$c_B = \rho_A b_B$

而 $$b_B = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0.560\ K}{1.86\ K \cdot kg \cdot mol^{-1}} = 0.301\ mol \cdot kg^{-1}$$

则 $$c_B = 998.2\ kg \cdot m^{-3} \times 0.301\ mol \cdot kg^{-1} = 301\ mol \cdot m^{-3}$$

$$\Pi = 301.0\ mol \cdot m^{-3} \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 310.2\ K = 776\ kPa$$

[导引] 先由稀溶液的凝固点降低这一性质求出血浆的质量摩尔浓度再求得 $c_B$,进而求血浆的渗透压。

**例 14** 在 101.325 kPa、100 ℃水中,加入某种不挥发性的溶质 B,实验测得水的蒸气压力降低了 911.93 Pa。

(1) 该水溶液的沸点上升值为若干?

(2) 溶质 B 的摩尔分数为若干?

[已知:$\Delta_{vap}H_m(H_2O, 101.325\ kPa, 373.15\ K) = 40.67\ kJ \cdot mol^{-1}$]。

[题解] 在 101.325 kPa 下,纯水的沸点 $T_b^* = 373.15\ K$,蒸气压 $p^*(H_2O) = 101.325\ kPa$

对于稀溶液

$$\Delta_{vap}H_m(H_2O)\,\Delta T_b / RT_b^{*2}(H_2O) = -\ln x(H_2O)$$

而 $$x(H_2O) = p(H_2O)/p^*(H_2O) = 1 - \Delta p(H_2O)/p^*(H_2O)$$

(1) 所以

$$\Delta T_b = \frac{-RT_b^{*2}(H_2O)\cdot\ln[1-\Delta p(H_2O)/p^*(H_2O)]}{\Delta_{vap}H_m(H_2O)} =$$

$-\{8.314\times(373.15)^2\times\ln[1-(911.93/101\ 325)]/(40.67\times10^3)\}$ K $=$

0.257 3 K

(2) $x_B = 1 - x(H_2O) = \Delta p(H_2O)/p^*(H_2O) =$

911.93 Pa/101 325 Pa $=$ 0.009

[导引] 该题解法中直接应用了沸点上升值与溶剂的摩尔分数的关系，进而通过蒸气压降低值求溶质的摩尔分数。

**例 15** 在 100 g 水中溶入摩尔质量为 110.1 g·mol⁻¹的不挥发溶质 2.220 g，沸点升高 0.105 K。若再加入摩尔质量未知的另一种不挥发溶质 2.160 g，沸点又升高 0.107 K。

(1) 计算水的摩尔沸点升高系数 $k_b$，未知物的摩尔质量和水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$；

(2) 求该溶液在 298.15 K 时的蒸气压。

**[题解]**

(1) $b_B = \dfrac{2.220\ \text{g}/110.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.1\ \text{kg}} = 0.201\ 6\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$k_b = \Delta T_b/b_B = 0.105\ \text{K}/0.201\ 6\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.521\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$M_2 = \frac{k_b\cdot m_2}{\Delta T_b m_1} =$$

$$\frac{0.521\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times2.160\times10^{-3}\ \text{kg}}{0.107\ \text{K}\times0.1\ \text{kg}} = 105\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{vap}H_m = \frac{R(T_b^*)^2M_1}{k_b} =$$

$$\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(373.15\ \text{K})^2\times18\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.521\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} =$$

$40.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 298.15 K 时纯水蒸气压为 $p_A^*$，则

$$\ln\frac{p_A^*}{p_A} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{T-T_b^*}{TT_b^*}\right) =$$

$$\frac{40\ 000\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{298.15\ \text{K}-373.15\ \text{K}}{298.15\ \text{K}\times373.15\ \text{K}}\right) = -3.243$$

$p_A^* = 101\ 325\ \text{Pa}\times0.039\ 10 = 3\ 962\ \text{Pa}$

$x_{B,总} =$

$$\frac{2.220\ \text{g}/110.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+2.160\ \text{g}/105\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{2.220\ \text{g}/110.1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+2.160\ \text{g}/105\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+100\ \text{g}/18\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} =$$

$7.29\times10^{-3}$

溶液的蒸气压 $p = p_A^*(1 - x_{B,\text{总}}) = 3\,933\ \text{Pa}$

[导引] 该题把稀溶液的依数性、克劳修斯-克拉珀龙方程、拉乌尔定律综合在一起。

例 16 在 330.3 K，丙酮(A)和甲醇的液态混合物在 101 325 Pa 下平衡，平衡组成为液相 $x_A = 0.400$，气相 $y_A = 0.519$。已知 330.3 K 纯组分的蒸气压力 $p_A^* = 104\,791\ \text{Pa}$、$p_B^* = 73\,460\ \text{Pa}$。试说明该液态混合物是否为理想液态混合物，为什么？若不是理想液态混合物，计算各组分的活度和活度因子。(均以纯液态为标准态)

[题解] $py_A = (101\,325\ \text{Pa} \times 0.519) = 52\,588\ \text{Pa}$

$p_A^* x_A = 104\,791\ \text{Pa} \times 0.400 = 41\,916\ \text{Pa}$

$py_A \neq p_A^* x_A$，因此不是理想液态混合物

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{py_A}{p_A^*} = \frac{101\,325\ \text{Pa} \times 0.519}{104\,791\ \text{Pa}} = 0.502$$

$$f_A = a_A/x_A = 0.502/0.400 = 1.255$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{py_B}{p_B^*} = \frac{101\,325\ \text{Pa} \times 0.481}{73\,460\ \text{Pa}} = 0.663$$

$$f_B = a_B/x_B = 0.663/0.600 = 1.105$$

[导引] 明确液态混合物有关标准态的规定，掌握真实液态混合物活度和活度因子的计算。

## 真题剖析

**题 1** (选自华南理工大学 1999 年考研试题) 已知甲苯的摩尔质量为 $92 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，正常沸点为 383.15 K，平均摩尔汽化焓为 $33.874\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$；苯的摩尔质量为 $78 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，正常沸点为 353.15 K，平均摩尔汽化焓为 $30.03\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。有一含苯 100 g 和甲苯 200 g 的理想液态混合物，在 373.15 K，101.325 kPa 下达气液平衡。求：

(1) 373.15 K 时苯和甲苯的饱和蒸气压；

(2) 平衡时液相和气相的组成；

(3) 由两组分物质形成该理想液态混合物时的混合焓和混合熵？

[题解]

(1) 求 $p^*$(苯) 和 $p^*$(甲苯)，可由克-克方程：

$$\ln \frac{p_2^*}{p_1^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}$$

得

$$\ln\frac{p^*(\text{苯})}{101.325\ \text{kPa}}=\frac{30.03\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}(373.15\ \text{K}-353.15\ \text{K})}{8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times353.15\ \text{K}\times373.15\ \text{K}}=0.5482$$

$p^*(\text{苯})=175.30\ \text{kPa}$

同理

$$\ln\frac{p^*(\text{甲苯})}{101.325\ \text{kPa}}=\frac{33.874\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}(373.15\ \text{K}-383.15\ \text{K})}{8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times383.15\ \text{K}\times373.15\ \text{K}}=-0.2850$$

$p^*(\text{甲苯})=76.20\ \text{kPa}$

(2) 液相组成及气相组成可由拉乌尔定律以及分压定义求得

$p_{总}=p^*(\text{苯})x(\text{苯})+p^*(\text{甲苯})[1-x(\text{苯})]$

$x(\text{苯})=[p_{总}-p^*(\text{甲苯})]/[p^*(\text{苯})-p^*(\text{甲苯})]=$

$(101.325-76.20)\ \text{kPa}/(175.30-76.20)\ \text{kPa}=0.2535$

$x(\text{甲苯})=1-x(\text{苯})=1-0.2535=0.7465$

$y(\text{苯})=p^*(\text{苯})x(\text{苯})/p_{总}=$

$175.30\ \text{kPa}\times0.2535/101.325\ \text{kPa}=0.4386$

$y(\text{甲苯})=1-y(\text{苯})=1-0.4386=0.5614$

(3) $\Delta_{mix}H=0$

$n(\text{苯})=100\ \text{g}/(78\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})=1.282\ \text{mol}$

$n(\text{甲苯})=200\ \text{g}/(92\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})=2.174\ \text{mol}$

$\Delta_{mix}S=-R\sum_B n_B\ln x_B=-R[n(\text{苯})\ln x(\text{苯})+n(\text{甲苯})\ln x(\text{甲苯})]=$

$-8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(1.282\times\ln0.2535+$

$2.174\times\ln0.7465)\ \text{mol}=19.91\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

**[剖析]** 本题把克劳休斯-克拉珀龙方程、理想液态混合物的平衡性质和混合性质等综合在一起。

**题 2** （选自天津大学 1999 年考研试题）A、B 两液体混合物为理想液态混合物，在 80 ℃下，将 0.3 mol A 液体与 0.5 mol B 液体放入到容积为 15 $\text{dm}^3$ 的真空容器中，此混合物蒸发达到平衡时，测得系统的压力为 102.66 kPa，气相组成 $y_B=0.6644$，求液相组成 $x_B$ 与纯 B 在 80 ℃下的饱和蒸气压 $p_B^*$ 为多少？（设液体体积可忽略不计，气体视为理想气体）

**[题解]** 因液体体积可忽略，故气相的物质的量可由理想气体状态方程计算：

$pV=n_gRT$

$$n_g=\frac{pV}{RT}=\frac{102\,600\times15\times10^{-3}}{8.314\times353.15}=0.5244\ \text{mol}$$

$n_l = n_总 - n_g = 0.8 - 0.524\,4 = 0.275\,6$ mol

根据质量守恒可求液相组成 $x_B$，由

$n_B = n_g y_B + n_l x_B$

得　$x_B = \frac{n_B - n_g y_B}{n_l} = \frac{0.5 - 0.524\,4 \times 0.664\,4}{0.275\,6} = 0.55$

因液体混合物为理想液态混合物，根据拉乌尔定律有

$p_B = p_B^* x_B$

$p_总 y_B = p_B^* x_B$

得　$p_B^* = \frac{p_总 y_B}{x_B} = \frac{102.66 \times 0.664\,4}{0.55} = 124$ kPa

［剖析］ 该题先应用理想气体状态方程求出气相物质的量，进而求出液相物质的量，再应用质量守恒计算液相组成。求纯B在 80 ℃下的饱和蒸气压时用到了理想液态混合物其中任一组分都遵守拉乌尔定律的重要概念。

**题 3** （选自中国科技大学 1999 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）苯的正常沸点为 80.1 ℃，在 100 g 苯中加人 13.76 g 联苯 $C_6H_5$-$C_6H_5$ 之后，苯的沸点升高至 82.4 ℃。已知苯与联苯的摩尔质量分别为 $M$（苯）$= 78.108 \times 10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$与 $M$（联苯）$= 154.2 \times 10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$。求

(1) 苯的沸点升高系数；

(2) 苯的摩尔蒸发焓 $\Delta_l^g H_m$。

［题解］ (1) $b_B = \frac{13.76 \times 10^{-3}/(154.2 \times 10^{-3})}{100 \times 10^{-3}}$ mol·kg$^{-1}$=

0.892 3 mol·kg$^{-1}$

$k_b = \frac{\Delta T_b}{b_B} = \frac{(82.4 + 273.15) - (80.1 + 273.15)}{0.892\,3}$ K·kg·mol$^{-1}$=

2.578 K·kg·mol$^{-1}$

(2) $\Delta_l^g H_m^\ominus = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{k_b} =$

$\frac{8.314 \times (80.1 + 273.15)^2 \times 78.108 \times 10^{-3}}{2.578}$ J·mol$^{-1}$=

31.43 kJ·mol$^{-1}$

［剖析］ 含不挥发性溶质的稀溶液沸点升高是稀溶液的依数性之一。

**题 4** （选自浙江大学 1999 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）0 ℃时水的摩尔体积是 18.018 cm$^3$，冰的摩尔体积是 19.625 cm$^3$，为使冰点下降 0.1 ℃，需增加外压 1 347.6 kPa。

(1) 求冰在 0℃时的熔化焓 $\Delta_{fus}H_m$；

(2) 求水的凝固点降低系数 $k_f$；

(3) 将少量蔗糖溶于水，在 101 325 Pa 下，冰点下降为－0.40 ℃。求该溶液在 100 ℃时的饱和蒸气压。

［题解］ (1) 由克拉珀龙方程式得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}}{T[V_{\mathrm{m}}^{*}(\mathrm{l})-V_{\mathrm{m}}^{*}(\mathrm{s})]}$$

$$\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}=T[V_{\mathrm{m}}^{*}(\mathrm{l})-V_{\mathrm{m}}^{*}(\mathrm{s})]\times\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=$$

$$273.15\times[(18.018-19.625)\times10^{-6}]\times\frac{1\,347.6\times10^{3}}{-0.1}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=$$

$$5.915\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(2) $k_{\mathrm{f}}=\dfrac{R(T_{\mathrm{f}}^{*})^{2}M_{\mathrm{A}}}{\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}}=\dfrac{8.314\times273.15^{2}\times18.02\times10^{-3}}{5.915\times10^{3}}\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}=$

$1.89\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$

(3) $b_{\mathrm{B}}=\dfrac{\Delta T_{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{f}}}=\dfrac{0-(-0.40)}{1.89}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}=0.211\,6\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

$$x_{\mathrm{B}}=b_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}=0.211\,6\times18.02\times10^{-3}=3.813\times10^{-3}$$

$$p_{\mathrm{A}}=p_{\mathrm{A}}^{*}(1-x_{\mathrm{B}})=1.013\times10^{5}(1-3.813\times10^{-3})\ \mathrm{Pa}=1.009\times10^{5}\ \mathrm{Pa}$$

［剖析］ 本题先用克拉珀龙方程求出冰的摩尔熔化焓 $\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}$，进而用其计算水的凝固点降低系数 $k_{\mathrm{f}}$，再计算出给定溶液的质量摩尔浓度，换算成摩尔分数，再后应用拉乌尔定律求出给定溶液在 100 ℃时的饱和蒸气压，具有较强的综合性。要求熟练运用相关的公式。

**题 5** (选自清华大学 1999 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）某非挥发性溶质的水溶液是理想稀溶液，已知该溶液在 258.2 K，101 325 Pa 时与纯冰平衡共存，试求该溶液在 298.2 K 时的蒸气压和渗透压。已知冰的摩尔熔化焓为 6.008 kJ · mol⁻¹；298.2 K 时水的蒸气压为 3 160 Pa。

［题解］ 先求水的凝固点降低系数 $k_{\mathrm{f}}$

$$k_{\mathrm{f}}=\frac{R(T_{\mathrm{f}}^{*})^{2}M_{\mathrm{A}}}{\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}}=$$

$$\frac{8.314\times273.2^{2}\times18.02\times10^{-3}}{6.008\times10^{3}}\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}=1.86\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}}$$

$$b_{\mathrm{B}}=\frac{\Delta T_{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{f}}}=\frac{273.2-258.2}{1.86}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}=8.065\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$x_{\mathrm{B}}\approx b_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}=8.065\times18.02\times10^{-3}=0.145\,3$$

根据拉乌尔定律有

$$p_{\mathrm{A}}=p_{\mathrm{A}}^{*}(1-x_{\mathrm{B}})=3\,160\times(1-0.145\,3)\ \mathrm{Pa}=2\,701\ \mathrm{Pa}$$

$$\Pi=\frac{n_{\mathrm{B}}RT}{V}=\frac{b_{\mathrm{B}}RT}{1/\rho_{\mathrm{A}}}=\frac{8.065\times8.314\times298.2}{1/(1\times10^{3})}\ \mathrm{Pa}=2.00\times10^{7}\ \mathrm{Pa}$$

［剖析］ 本题通过求水的凝固点降低系数 $k_f$，计算出给定溶液的质量摩尔浓度，最后应用拉乌尔定律及渗透压公式进行计算。本题所给的稀溶液凝固点降低数值这一条件较为隐蔽（即应知道 101.325 kPa 下水的冰点为 273.2 K）。

**题 6** （选自华南理工大学 1999 年考研试题）已知 288.15 K 时纯水的饱和蒸气压为 1 705 Pa，现将 1 mol NaOH 溶解在 4.559 mol 水中，测得该溶液的饱和蒸气压 596.5 Pa，求：

(1) 溶液中水的活度；

(2) 纯水和溶液中，水的化学势的差值。

**［题解］** (1) $a(H_2O)=p(H_2O)/p^*(H_2O)=596.5\ Pa/1\ 705\ Pa=0.349\ 9$

(2) $H_2O$(溶液)→$H_2O$(纯水)

$\Delta\mu=\mu^*(H_2O)-\mu(H_2O)$

因为 $\mu(H_2O)=\mu^*(H_2O)+RT\ln a(H_2O)$

所以 $\Delta\mu=-RT\ln a(H_2O)=$

$-8.314\ 5\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times 288.15\ K\times\ln 0.349\ 9=$

$2\ 516\ J\cdot mol^{-1}$

［剖析］ 本题考察真实溶液中溶剂的活度定义，及与之有关的溶液中溶剂的化学势的表达式。要注意，真实溶液中溶剂的标准态为 $T$、$p^\ominus$ 下的纯溶剂，在 $p$ 与 $p^\ominus$ 差别不大时，$\mu_A(l)=\mu_A^*(l,T,p)+RT\ln a_A$，$\mu_A^*(l,T,p)\approx\mu_A^\ominus(l,T)$

## 综合练习题

**一、是非题**

**下述各题中的说法是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错的画"×"：**

1. 克拉珀龙方程适用于纯物质的任何两相平衡。（ ）

2. 克-克方程比克拉珀龙方程的精确度高。（ ）

3. 一定温度下的乙醇水溶液，可应用克-克方程式计算其饱和蒸气压。（ ）

4. 将克-克方程的微分式即 $\frac{d\ln\{p\}}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$ 用于纯物质的液气两相平衡，因为 $\Delta_{vap}H_m>0$，所以随着温度的升高，液体的饱和蒸气压总是升高的。（ ）

5. 二组分理想液态混合物的总蒸气压大于任一纯组分的蒸气压。（ ）

6. 理想混合气体中任意组分 B 的逸度 $\tilde{p}_B$ 就等于其分压力 $p_B$。（ ）

7. 因为溶入了溶质，故溶液的凝固点一定低于纯溶剂的凝固点。（ ）

8. 溶剂中溶入挥发性溶质，肯定会引起溶液的蒸气压升高。（ ）

9. 理想稀溶液中的溶剂遵从亨利定律，溶质遵从拉乌尔定律。（ ）

10. 理想液态混合物与其蒸气达成气、液两相平衡时，气相总压力 $p$ 与液相组成 $x_B$ 呈线性关系。（　　）

11. 如同理想气体一样，理想液态混合物中分子间没有相互作用力。（　　）

12. 一定温度下，微溶气体在水中的溶解度与其平衡气相分压成正比。（　　）

13. 化学势是一广度量。（　　）

14. 只有广度性质才有偏摩尔量。（　　）

15. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n(C,C\neq B)}$ 是偏摩尔热力学能，不是化学势。（　　）

16.（**选自大连理工大学 1999 年考研试题**）稀溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。（　　）

17.（**选自大连理工大学 1998 年考研试题**）单组分系统的熔点随压力的变化可用克劳休斯-克拉珀龙方程解释。（　　）

**二、选择题**

**选择正确答案的编号，填在各题题后的括号内：**

1. 将克拉珀龙方程用于 $H_2O$ 的液固两相平衡，因为 $V_m(H_2O,l) < V_m(H_2O,s)$，所以随着压力的增大，$H_2O(l)$的凝固点将（　　）。

(A) 上升　　(B) 下降　　(C) 不变

2. 克-克方程式可用于（　　）。

(A) 固-气及液-气两相平衡　(B) 固-液两相平衡　(C) 固-固两相平衡

3. 液体在其 $T$、$p$ 满足克-克方程的条件下进行汽化的过程，以下各量中不变的是（　　）。

(A) 摩尔热力学能　　(B) 摩尔体积

(C) 摩尔吉布斯函数　　(D) 摩尔熵

4. 特鲁顿(Trouton)规则(适用于不缔合液体) $\frac{\Delta_{vap}H_m^*}{T_b^*} =$（　　）。

(A) $21\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$　　(B) $88\ J \cdot K^{-1}$

(C) $109\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

5. 在 α、β 两相中都含有 A 和 B 两种物质，当达到相平衡时，下列三种情况正确的是（　　）。

(A) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$　　(B) $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$　　(C) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$

6. 100 ℃，101 325 Pa 的液态 $H_2O(l)$的化学势 $\mu^l$，100 ℃，101 325 Pa 气态 $H_2O(g)$的化学势 $\mu^g$，二者的关系是（　　）。

(A) $\mu^l > \mu^g$　　(B) $\mu^l < \mu^g$　　(C) $\mu^l = \mu^g$

7. 由 A 及 B 双组分构成的 α 和 β 两相系统，则在一定 $T$、$p$ 下，物质 A 由 α

相自发向β相转移的条件为(　　)。

(A) $\mu_A^\alpha > \mu_A^\beta$　(B) $\mu_A^\alpha < \mu_B^\beta$　(C) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$

8. 某物质溶于互不相溶的两液相α和β中，该物质在α相以A的形式存在，在β相以$A_2$形式存在，则定温定压下，两相平衡时(　　)。

(A) $\mu^\alpha(A) = \mu^\beta(A_2)$　(B) $\mu^\alpha(A) = 2\mu^\beta(A_2)$

(C) $2\mu^\alpha(A) = \mu^\beta(A_2)$

9. 理想液态混合物的混合性质是(　　)。

(A) $\Delta_{mix}V = 0$, $\Delta_{mix}H = 0$, $\Delta_{mix}S > 0$, $\Delta_{mix}G < 0$

(B) $\Delta_{mix}V < 0$, $\Delta_{mix}H < 0$, $\Delta_{mix}S < 0$, $\Delta_{mix}G = 0$

(C) $\Delta_{mix}V > 0$, $\Delta_{mix}H > 0$, $\Delta_{mix}S = 0$, $\Delta_{mix}G = 0$

(D) $\Delta_{mix}V > 0$, $\Delta_{mix}H > 0$, $\Delta_{mix}S < 0$, $\Delta_{mix}G > 0$

10. 稀溶液的凝固点$T_f$与纯溶剂的凝固点$T_f^*$比较，$T_f < T_f^*$的条件是(　　)。

(A) 溶质必须是挥发性的　(B) 析出的固相一定是固溶体

(C) 析出的固相是纯溶剂　(D) 析出的固相是纯溶质

11. 若使$CO_2$在水中的溶解度为最大，应选择的条件是(　　)。

(A) 高温高压　(B) 低温高压　(C) 低温低压　(D) 高温低压

12. 25 ℃时，$CH_4(g)$在$H_2O(l)$和$C_6H_6(l)$中的亨利系数分别为$4.18\times10^9$ Pa和$57\times10^6$ Pa，则在相同的平衡气相分压$p(CH_4)$下，$CH_4$在水中与在苯中的平衡组成(　　)。

(A) $x$(CH$_4$,水)$>$ $x$(CH$_4$,苯)　(B) $x$(CH$_4$,水)$<$ $x$(CH$_4$,苯)

(C) $x$(CH$_4$,水)$=$ $x$(CH$_4$,苯)

13. 在一定压力下，纯物质A的沸点、蒸气压和化学势分别为$T_b^*$、$p_A^*$和$\mu_A^*$，加入少量不挥发的溶质形成溶液之后分别变成$T_b$、$p_A$和$\mu_A$，因此有(　　)。

(A) $T_b^* < T_b$, $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$

(B) $T_b^* > T_b$, $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$

(C) $T_b^* > T_b$, $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$

(D) $T_b^* < T_b$, $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$

14. 已知环己烷、醋酸、萘、樟脑的凝固点降低系数$k_f$分别是20.2、9.3、6.9及39.7 K·kg·mol$^{-1}$。今有一未知物能在上述四种溶剂中溶解，欲测定该未知物的相对分子质量，最适宜的溶剂是(　　)。

(A) 萘　(B) 樟脑　(C) 环己烷　(D) 醋酸

15. 在20 ℃和大气压力下，用凝固点降低法测物质的相对分子质量。若所选的纯溶剂是苯，其正常凝固点为5.5℃，为使冷却过程在比较接近于平衡状态

的情况下进行，冷浴内的恒温介质比较合适的是(　　)。

(A) 水-水　(B) 冰-盐水　(C) 干冰-丙酮　(D) 液氮

16. 二组分理想液态混合物的蒸气总压(　　)。

(A) 与溶液的组成无关　(B) 介于两纯组分的蒸气压之间

(C) 大于任一纯组分的蒸气压　(D) 小于任一纯组分的蒸气压

17. A 和 B 两组分在定温定压下混合形成理想液态混合物时，则有(　　)。

(A) $\Delta_{mix}H = 0$　(B) $\Delta_{mix}S = 0$　(C) $\Delta_{mix}A = 0$　(D) $\Delta_{mix}G = 0$

18. 指出关于亨利定律的下列几点说明中，错误的是(　　)。

(A) 溶质在气相和在溶剂中的分子状态必须相同

(B) 溶质必须是非挥发性的

(C) 温度愈高或压力愈低，溶液愈稀，亨利定律愈准确

(D) 对于混合气体，在总压力不太大时，亨利定律能分别适用于每一种气体，与其他气体的分压无关

19. 40 ℃时，纯液体 A 的饱和蒸气压是纯液体 B 的两倍，组分 A 和 B 能构成理想液态混合物。若平衡气相中组分 A 和 B 的摩尔分数相等，则平衡液相中组分 A 和 B 的摩尔分数之比 $x_A : x_B =$ (　　)。

(A) 1 : 2　(B) 2 : 1　(C) 3 : 2　(D) 4 : 3

20. 有组分 A 和 B 形成理想液态混合物。已知在 100 ℃时纯组分 A 的蒸气压为 133.32 kPa，纯组分 B 的蒸气压为 66.66 kPa，当 A 和 B 的二组分液态混合物中组分 A 的摩尔分数为 0.5 时，与液态混合物成平衡的蒸气中，组分 A 的摩尔分数是(　　)。

(A) 1　(B) 3/4　(C) 2/3　(D) 1/2

21. **(选自哈尔滨工业大学 1999 年考研试题)**在 25 ℃时，0.01 $mol \cdot dm^{-3}$糖水的渗透压力为 $\Pi_1$，0.01 $mol \cdot dm^{-3}$食盐水的渗透压力为 $\Pi_2$，则(　　)。

(A) $\Pi_1 > \Pi_2$　(B) $\Pi_1 = \Pi_2$　(C) $\Pi_1 < \Pi_2$　(D) 无法比较

22. **(选自南开大学 1999 年考研试题)**氯仿(1)和丙酮(2)形成非理想液态混合物，在 $T$ 时，测得总蒸气压为 29 398 Pa，蒸气中丙酮的摩尔分数 $y_2 = 0.818$，而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为 29 571 Pa，则在液相中氯仿的活度 $a_1$ 为(　　)。

(A) 0.500　(B) 0.823　(C) 0.181　(D) 0.813

23. 在一定温度、压力下，A、B 形成理想液态混合物。平衡时液相中的摩尔分数 $x_A/x_B = 5$，与溶液成平衡的气相中 A 的摩尔分数 $y_A = 0.5$，则 A、B 的饱和蒸气压之比为(　　)。

(A) 5　(B) 1　(C) 0.2　(D) 0.5

### 三、填空题

**将正确的答案填在题中画有"______"处或表格中：**

1. 由克拉珀龙方程导出克-克方程的积分式时所作的三个近似处理分别是(i)______；(ii)______；(iii)______。

2. 贮罐中贮有 20 ℃，40 kPa 的正丁烷，并且罐内温度、压力长期不变。已知正丁烷的标准沸点是 272.7 K，根据______，可以推测出，贮罐内的正丁烷的聚集态是______态。

3. 氧气和乙炔气溶于水中的亨利系数分别是 $7.2\times10^7\ Pa\cdot kg\cdot mol^{-1}$ 和 $133\times10^6\ Pa\cdot kg\cdot mol^{-1}$，由亨利定律系数可知，在相同条件下，______在水中的溶解度大于______在水中的溶解度。

4. 28.15 ℃时，摩尔分数 $x$(丙酮) = 0.287 的氯仿丙酮混合物的蒸气压为 2 940 kPa，饱和蒸气中氯仿的摩尔分数 $y$(氯仿) = 0.181。已知纯氯仿在该温度时的蒸气压为 29.57 kPa。以同温度下纯氯仿为标准态，氯仿在该真实液态混合物中的活度因子为______；活度为______。

5. 在温度 $T$ 时某纯液体 A 的蒸气压为 11.73 kPa，当 0.2 mol 的非挥发性溶质 B 溶于 0.8 mol A 中形成液态混合物时，液态混合物的蒸气压为 5.33 kPa，以纯液体 A 为标准态，则组分 A 的活度 $a_A$ =______，活度因子 $f_A$ =______。

6. 某理想稀溶液的温度为 $T$，压力为 $p^{\ominus}$，溶剂 A 的摩尔分数为 $x_A$，则组分 A 的化学势表达式为：$\mu_A$ =______。

7. 50 ℃时，液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 3 倍。A、B 两液体形成液态混合物，气液平衡时，液相中 A 的摩尔分数为 0.5，则在气相中 B 的摩尔分数为______。

8. 写出理想液态混合物任意组分 B 的化学势表达式：$\mu_B$ =______。

9. 0 ℃，101.325 kPa 压力下，$O_2(g)$ 在水中的溶解度为 $4.49\times10^{-2}\ dm^3\cdot kg^{-1}$，则 0 ℃时 $O_2(g)$ 在水中的亨利系数为 $k_x(O_2)$ =______ Pa。

10. 在一定的温度和压力下某物质液气两相达到平衡，则两相的化学势 $\mu_B(l)$ 与 $\mu_B(g)$______；若维持压力一定，升高温度，则 $\mu_B(l)$ 与 $\mu_B(g)$ 都随之______；但 $\mu_B(l)$ 比 $\mu_B(g)$______，这是因为______。

11. 某均相系统由组分 A 和 B 组成，则其偏摩尔体积的吉布斯-杜安(Gibbs-Duhem)方程是______。

12. (**选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题**)克劳修斯-克拉珀龙方程的适用条件为______。

13. (**选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题**)偏摩尔熵的定义式为______。

14.(选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题)甲醇-乙醇、乙醇-水、水-盐酸三组混合物或溶液中,可看成理想液态混合物的是______。

15.(选自天津大学 2000 年考研试题)对于理想稀溶液,在一定温度下溶质 B 的质量摩尔浓度为 $b_B$,则 B 的化学势表达式为______。

16.(选自天津大学 2000 年考研试题)在 300 K 和平衡状态下,某组成为 $x_B=0.72$ 的溶液上方 B 的蒸气压是纯 B 的饱和蒸气压的 60%,那么:(i)B 的活度是______;(ii)B 的活度因子是______;(iii)同温度下从此溶液中取出 1 mol 的纯 B(组成可视为不变,则系统 $G$ 的变化是______ $J \cdot mol^{-1}$。

17.(选自天津大学 2000 年考研试题)一般而言,溶剂的凝固点降低系数 $k_f$ 与______和______成正比,与______成反比,而溶液的凝固点降低值 $\Delta T_f$ 只与______成正比。

18.(选自清华大学 2000 年考研试题)某挥发性溶质的溶液通过半透膜与纯溶剂达渗透平衡,则此时溶液的蒸气压一定______纯溶剂的蒸气压。

19.(选自大连理工大学 2000 年考研试题)均相多组分系统中,组分 B 的偏摩尔体积定义 $V_B \overset{\text{def}}{=\!=}$______。

20.(选自大连理工大学 2000 年考研试题)理想气体混合物中任意组分 B 的化学势表达式为______。

四、计算题:

1. 某试验需要将空气中水的含量降低到 5 $mg \cdot m^{-3}$(标准状况),是否能采用将空气在常压下通过 $CO_2$(−79 ℃)冷阱的方法?已知冰的摩尔升华焓为51.8 $kJ \cdot mol^{-1}$;冰在 0.1 ℃的饱和蒸气压为 608 Pa;$H_2O$ 的摩尔质量 $M=18.02$ $g \cdot mol^{-1}$。

2. 苯和甲苯的饱和蒸气压都可由下述形式的方程表示:$\log(p^*/Pa)=-0.05223\,A/T+B$。$A$ 和 $B$ 具有如表 2-1 数据:

表 2-1

| 物质 | $A$/K | $B$ |
|---|---|---|
| 苯 | 32 295 | 9.779 5 |
| 甲苯 | 39 198 | 10.454 9 |

假设苯和甲苯可形成理想液态混合物,计算:

(1) 在外压为 101.325 kPa,97 ℃沸腾的液态混合物液相中苯的摩尔分数;

(2) 蒸馏该液态混合物所形成的最初冷凝液中苯的摩尔分数。

3. 有含苯 100 g 和甲苯 200 g 二组分理想液态混合物,于 100 ℃,101.325 kPa 下达到气液平衡。求此平衡态的气相及液相组成和气相及液相的物质的量。

已知数据见表 2-2。

表 2-2

| 物质 | 摩尔质量/($g\cdot mol^{-1}$) | 正常沸点/℃ | 汽化焓/($J\cdot g^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 苯 | 78.1 | 80.0 | 385.0 |
| 甲苯 | 92.1 | 110.0 | 368.2 |

4. 某乙醇的水溶液，含乙醇的摩尔分数为 $x$(乙醇)=0.030。在 97.11 ℃时该溶液的蒸气总压力等于 101.3 kPa，已知在该温度时纯水的蒸气压为 91.30 kPa。若该溶液可视为理想稀溶液，试计算该温度下，在摩尔分数为 $x$(乙醇)=0.200 的乙醇水溶液上面乙醇和水的蒸气分压。

5. 20 ℃下 HCl 溶于苯中达到气液平衡。液相中每 100 g 苯含有 1.87 g HCl，气相中苯的摩尔分数为 0.095。已知苯与 HCl 的摩尔质量分别为 78.11 $g\cdot mol^{-1}$与 36.46 $g\cdot mol^{-1}$。20 ℃苯饱和蒸气压为 10.01 kPa。试计算 20 ℃时 HCl 在苯中溶解的亨利系数。

6. 把 0.785 g 硝基苯溶于 25 g 萘中，形成的溶液其凝固点下降 1.77 K。纯苯的凝固点是 353.0 K。试求萘的摩尔凝固点降低系数 $k_f$ 及摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m$。(已知硝基苯的 $M_r$ = 123.11，萘的 $M_r$ =128.17。)

7. 10 g 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶于 400 g 乙醇中，溶液的沸点较纯乙醇上升 0.142 8 ℃，另有 2 g 不挥发的有机物质溶于 100 g 乙醇中，此溶液的沸点则上升 0.125 0 ℃，求此有机物质的摩尔质量。(已知 $C_6H_{12}O_6$ 的摩尔质量为 180.16 $g\cdot mol^{-1}$。)

**五、问答题：**

1. 试回答假如有 1 mol NaCl 固体溶于 20 $dm^3$ 水中形成稀溶液，在一定温度下，该溶液的蒸气压 $p(H_2O)$应大于、小于、还是等于 $p^*(H_2O)\cdot x(H_2O)$？为什么？

2. 溶剂中加入溶质后，就会使溶液的蒸气压降低、沸点升高、凝固点降低，这种说法是否正确，为什么？

3. 试回答在定温定压下，由纯组分混合成理想液态混合物过程中 $\Delta_{mix}V$、$\Delta_{mix}H$、$\Delta_{mix}S$、$\Delta_{mix}G$ 是大于零、等于零、还是小于零？并简要地阐述其理由。

4. A、B 二组分形成下列各系统，组分 B 的亨利系数 $k_{x,B}$ 与其饱和蒸气压 $p_B^*$ 相比，大小如何？

(1) A 与 B 形成理想液态混合物；

(2) A 与 B 形成一般正偏差系统；

(3) A 与 B 形成一般负偏差系统。

5. 请列出 5 项理想液态混合物的性质和特点。

6.（选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题）在稀溶液中，沸点升高，凝固点下降和渗透压现象等依数性质出于同一原因，这个原因是什么？能否把它们的计算公式用同一式子联系起来。

## 综合练习题答案

一、是非题

1. √　2. ×　3. ×　4. √　5. ×　6. √　7. ×　8. ×
9. ×　10. √　11. ×　12. √　13. ×　14. √　15. ×　16. ×
17. ×

二、选择题

1. B　2. A　3. C　4. B　5. B　6. C　7. A　8. C
9. A　10. C　11. B　12. B　13. D　14. B　15. B　16. B
17. A　18. B　19. A　20. C　21. C　22. C　23. C

三、填空题

1. (i)因为 $V_m(g) \gg V_m$ (l 或 s)所以 $p[V_m(g) - V_m(l)] = pV_m(g)$ 或 $p[V_m(g) - V_m(s)] = pV_m(g)$；　(ii)将蒸气视为理想气体，即 $V_m(g) = \frac{RT}{p}$；(iii)积分时，视 $\Delta_{vap}H_m$ 为与温度 $T$ 无关的常数

2. 由克-克方程算得的正丁烷在 20 ℃时的饱和蒸气压 $p^*$（正丁烷，298.15 K）=212.0 kPa>40 kPa　气　[注：由特鲁顿规则算得 $\Delta_{vap}H_m$（正丁烷）]

3. 氧气　乙炔气　　4. 0.252　0.182　　5. 0.454　0.568

6. $\mu_{x,A}^{\ominus}(l,T) + RT\ln x_A$　　7. 0.25

8. $\mu_B^{\ominus}(l,T) + RT\ln x_B$　　9. $2.81 \times 10^9$

10. 相等　减小　减小得慢　$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p = -S_B = -S_{m,B}^*$　而 $S_{m,B}^*(l) < S_{m,B}^*(g)$

11. $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$　或　$x_A dV_A + x_B dV_B = 0$

12. 纯物质的液-气或固-气两相平衡　　13. $S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$

14. 甲醇-乙醇　　15. $\mu_B = \mu_{b,B}^*(l,T) + RT\ln\left(\frac{b_B}{b^{\ominus}}\right)$

16. 0.6　0.83　1 274.1　　17. $M_A$　$(T_f^*)^2$　$\Delta_{fus}H_{m,A}$　$b_B$　　18. 小于

19. $\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(C,C\neq B)}$　　20. $\mu_B(g) = \mu_{g,B}^{\ominus}(g,T) + RT\ln\left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)$

**四、计算题**

**1. 解**

由 $\ln\dfrac{p_2}{p_1}=\dfrac{\Delta_{sub}H_m(T_2-T_1)}{RT_1T_2}$

$$\ln\frac{p(-79\ ℃)}{608\ \text{Pa}}=\frac{51\ 800\times(-79-0.1)}{8.314\times273.16\times194.15}=-9.293\ 0$$

求得 $p(-79\ ℃)=0.056\ 6\ \text{Pa}$

5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$相当于水的蒸气压：

$$p'=\frac{5\times10^{-3}/18.02}{1}\times8.314\times273\ \text{Pa}=0.630\ \text{Pa}$$

$p(-79\ ℃)<p'$ 说明此种方法可取。

**2. 解**

(1) 97 ℃时，对于苯

$$\log(p^*(苯)/\text{Pa})=-0.052\ 23\times\frac{32\ 295}{370.15}+9.779\ 5=5.222\ 5$$

$p^*(苯)=1.669\times10^5\ \text{Pa}$

同理 $p^*(甲苯)=0.839\times10^5\ \text{Pa}$

$p=p^*(苯)x(苯)+p^*(甲苯)x(甲苯)=101.325\ \text{kPa}$

$x(苯)=0.210$

(2) $y(苯)=p^*(苯)/p=166.9\times0.21/101.325=0.346$

**3. 解**

根据克-克方程，求出 100 ℃时苯和甲苯的饱和蒸气压：

$$\ln\frac{p^*(苯)}{101.325\ \text{kPa}}=-\frac{(385.0\times78.1)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373.2\ \text{K}}-\frac{1}{353.2\ \text{K}}\right)$$

$p^*(苯)=175.4\ \text{kPa}$

$$\ln\frac{p^*(甲苯)}{101.325\ \text{kPa}}=-\frac{(368.2\times92.1)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373.2\ \text{K}}-\frac{1}{383.2\ \text{K}}\right)$$

$p^*(甲苯)=76.2\ \text{kPa}$

根据拉乌尔定律

$101.325\ \text{kPa}=175.4\ \text{kPa}\cdot x(苯)+76.2\ \text{kPa}[1-x(苯)]$

$x(苯)=0.253$， $x(甲苯)=0.747$

$$y(苯)=\frac{p^*(苯)\cdot x(苯)}{p(总)}=\frac{175.4\times0.253}{101.325}=0.438$$

则 $y(甲苯)=0.562$

系统点组成 $x_B=\dfrac{100/78.1}{100/78.1+200/92.1}=0.371$

总物质的量 $n_0=\left(\dfrac{100}{78.1}+\dfrac{200}{92.1}\right)\ \text{mol}=3.45\ \text{mol}$

$$\frac{n(g)}{n_0}=\frac{0.371-0.253}{0.438-0.253}=\frac{0.118}{0.185}$$

则 $n(g)=2.20\ mol$，　$n(l)=1.25\ mol$。

**4. 解**

该溶液可视为理想稀溶液，则有

$p = p_A x_A + k_{x,B} x_B$

先由上式计算 97.11 ℃时乙醇溶液在水中的亨利系数，即

$$101.3\ kPa=91.3\ kPa(1-0.0300)+k_x(\text{乙醇})\times 0.0300$$

解得 $k_x(\text{乙醇})=425\ kPa$，于是求得当 $x(\text{乙醇})=0.0200$ 时

$p(\text{乙醇})=k_x(\text{乙醇})x(\text{乙醇})=425\ kPa\times 0.0200=8.5\ kPa$

$p(\text{水})=p(\text{纯水})x(\text{水})=91.30\ kPa\times(1-0.0200)=89.5\ kPa$

**5. 解**

$$x(HCl)=\frac{1.87/36.46}{1.87/36.46+100/78.11}=0.0385$$

$x(C_6H_6)=1-0.0385=0.9615$

苯是溶剂服从拉乌尔定律　$p(C_6H_6)=p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)$

$p(C_6H_6)=py(C_6H_6)$

$$p=\frac{p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)}{y(C_6H_6)}=\frac{10.01\ kPa\times 0.9615}{0.095}=101.3\ kPa$$

$p(HCl)=p[1-y(C_6H_6)]$

$p(HCl)=k(HCl)x(HCl)$

$$k(HCl)=\frac{p[1-y(C_6H_6)]}{x(HCl)}=\frac{101.3\ kPa(1-0.095)}{0.0385}=2381\ kPa$$

**6. 解**

$$k_f=\frac{\Delta T_f}{b_B}=\frac{\Delta T_f m_A}{b_B}=\frac{1.77\ K\times 25\ g}{0.785\ g/123.11\ g\cdot mol^{-1}}=6.94\ K\cdot kg\cdot mol^{-1}$$

又 $$k_f=\frac{RT_f^{*2}M_A}{\Delta_{fus}H_m}$$

则 $$\Delta_{fus}H_m=\frac{RT_f^{*2}M_A}{k_f}=$$

$$\frac{8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times(353.0\ K)^2\times 128.17\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}{6.94\ K\cdot kg\cdot mol^{-1}}=$$

$19.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

**7. 解**

$b_B=10\ g/(180.16\ g\cdot mol^{-1}\times 400\ g)=0.1388\ mol\cdot kg^{-1}$

$\Delta T_b=k_b\cdot b_B$

$k_b=\Delta T_b/b_B=0.1428\ K/(0.1388\ mol\cdot kg^{-1})=1.029\ K\cdot mol^{-1}\cdot kg$

$$b_c = \frac{m_c}{M_c \times 100\ \text{g}} = \frac{2\ \text{g}}{M_c \times 100\ \text{g}}$$

$$\Delta T_b = k_b' \cdot b_c = 1.029\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \frac{0.02}{M_c} = 0.1250\ \text{K}$$

$$M_c = 0.02 \times 1.029\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} / 0.1250\ \text{K} \approx 164.6 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

五、问答题

1. 答 由于 NaCl 溶于水中形成稀溶液，完全电离为 $Na^+$ 和 $Cl^-$，这势必造成溶剂水的蒸气压下降值比溶质 NaCl 不电离时增加一倍，因此该溶液的蒸气压 $p(H_2O) < p^*(H_2O)\,x(H_2O)$。

2. 答 不正确。

只有溶质是不挥发性的，并且与溶剂不生成固溶体时才能满足上述说法。若溶质是挥发性的，则溶质加入后，有时可使溶液的蒸气压升高，其结果必使沸点降低。若溶质与溶剂形成固溶体时，溶液的凝固点有可能升高。

3. 答 在定温定压条件下，由纯组分混合成理想液态混合物过程中的任一组分的偏摩尔体积都等于该纯组分的摩尔体积，故 $\Delta_{mix}V = 0$；形成理想液态混合物时，分子间作用力不变，没有焓的变化，故 $\Delta_{mix}H = 0$；由于分子混乱程度增加，故 $\Delta_{mix}S = -R\sum n_B \ln x_B > 0$；且过程是自发的，故 $\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S = -T\Delta_{mix}S < 0$。

4. 答 (1) 对于形成理想液态混合物，有

$p_B = p_B^* x_B = k_{x,B} x_B$ 所以，$k_{x,B} = p_B^*$；

(2) 对于形成一般正偏差系统，$k_{x,B} > p_B^*$；

(3) 对于形成一般负偏差系统，$k_{x,B} < p_B^*$。

5. 答 写出下列 12 项中的任何 5 项即可：

(1) $p_B = p_B^* x_B$；

(2) $\mu_B = \mu_B^{\ominus}(l,T) + RT \ln x_B$；

(3) $a_B = x_B$；

(4) $\Delta_{mix}V = 0$；

(5) $\Delta_{mix}U = 0$；

(6) $\Delta_{mix}H = 0$；

(7) $\Delta_{mix}C_p = 0$；

(8) $\Delta_{mix}G = RT\sum n_B \ln x_B$；

(9) $\Delta_{mix}S = -R\sum n_B \ln x_B$；

(10) $p = p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B$；

(11) $\Delta_{mix}A = \Delta_{mix}G$；

(12) $f_{A\text{-}A} = f_{B\text{-}B} = f_{A\text{-}B}$。($f$ 为分子间作用能力)

6. 答 这一原因是稀溶液中加入非挥发性溶质以后，使得溶液中溶剂的化学势比纯溶剂降低了。可用下面的公式把它们联系起来：

$$-\ln x_A = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*}\right) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b}\right) = \frac{V_{A,m}\Pi}{RT}$$

# 第三章　相平衡状态图

## 基本原理及公式

**1. 相律**

相律是吉布斯深入研究相平衡规律时推导出来的，其数学表达式为

$$f = C - \phi + 2$$

$$F = C + 2$$

式中，$\phi$ 为系统平衡时的相数；$C$ 为独立组分数，定义为

$$C \overset{\text{def}}{=\!=} S - R - R'$$

式中，$S$ 为物种数；$R$ 为独立的化学反应计量式的数目；$R'$ 为除一相中各物质的摩尔分数之和为 1 这个关系以外的不同物种的组成间的独立关系数，它包括：

(i)　当规定系统中部分物种只通过化学反应由另外物种生成时，由此可能带来的同一相的组成关系；

(ii)　当把电解质在溶液中的离子亦视为物种时，由电中性条件带来的组成关系。

$f$ 为用以确定相平衡系统的强度状态的独立强度变量数；$F$ 为用以确定相平衡系统状态的总变量（包括广度变量和强度变量）数。$f$ 及 $F$ 都叫自由度数。

若除了推导相律时列举的强度变量间的独立的关系数外，对平衡态的强度性质再添加 $b$ 个特殊规定（如规定 $T$ 或 $p$ 不变和 $x_B^\alpha = x_B^\beta$ 等），剩下可独立改变的强度变量数 $f'$ 为

$$f' = f - b$$

$f'$ 称为条件自由度数（或叫剩余自由度数）。

**2. 相图**

用图解的方法研究由一种或数种物质所构成的相平衡系统的性质（如蒸气压、沸点、熔点、溶解度）与条件（如温度、压力及组成等）的函数关系，把表示这种关系的图叫相平衡状态图，简称相图。

(1) 相图的分类

① 单组分系统相图

将吉布斯相律应用于单组分系统，得

$$f = 1 - \phi + 2 = 3 - \phi \quad (\text{因为 } C = 1)$$

因 $f \not< 0, \phi \neq 0$，所以 $\phi \leqslant 3$

若 $\phi = 1$，则 $f = 2$，称为双变量系统；

$\phi = 2$，则 $f = 1$，称为单变量系统；

$\phi = 3$，则 $f = 0$，称为无变量系统。

上述结果表明，对单组分系统，最多平衡相数为 3，自由度数最多为 2，即最多有两个独立的强度变量，也就是温度和压力。故单组分系统相图通常是研究其 $p$-$T$ 图。

② 双组分系统相图

将吉布斯相律应用于双组分系统，得

$$f = 2 - \phi + 2 = 4 - \phi \quad (\text{因为 } C = 2)$$

若 $\phi = 1$，则 $f = 3$。

上述结果表明，双组分系统最多平衡相数为 4，而自由度数最多为 3，即最多有 3 个独立强度变量，即温度、压力及系统的相组成。

双组分相图如以平面坐标图表示，则可分为定温下的蒸气压-组成图、定压下的沸点-组成图、温度-溶解度图、熔点-组成图等。

如若按两个组分的相互溶解度来分，尚可分为液态（或固态）完全互溶（熔）、液态（或固态）部分互溶（熔）、液态（或固态）完全不互溶（熔）以及两个组分形成化合物的相图等。

③ 三组分系统相图

将吉布斯相律应用于三组分系统，得

$$f = 3 - \phi + 2 = 5 - \phi \quad (\text{因为 } C = 3)$$

若 $\phi = 1$，则 $f = 4$

$\phi = 5$，则 $f = 0$

显然，对三组分系统，最多平衡相数为 5，最多自由度数为 4，即系统最多有 4 个独立的强度变量，它们分别是温度、压力及两个组成。通常研究的是定温、定压下用等边三角形表示的组成图。

（2）相图的绘制

① 蒸馏法

例如对二组分相图取一定比例的 A、B 混合物进行定温蒸馏或定压蒸馏，平衡时测定气相及液相的组成，则测定得到的一系列实验数据绘制成相图。例如，定温下的蒸气压-组成图及定压下的沸点-组成图就是应用蒸馏法。

② 溶解度法

在一定压力下，在不同温度下测定两种物质相互溶解度（或盐类在水中的溶解度），根据溶解度数据绘制成相图。

③ 热分析法

将系统（例如对二组分相图取一定比例的 A、B 混合物以及纯 A，纯 B）加热到熔化温度以上，然后使其徐徐冷却，记录系统的温度随时间的变化，并绘制温度（纵坐标）-时间（横坐标）曲线，叫**步冷曲线**。

在系统的冷却过程中，若不发生相变化，则系统逐渐散热时所得的步冷曲线为连续的曲线；若系统在冷却过程中有相变化发生，所得步冷曲线在一定温度时将出现停歇点（有一段时间散热时温度不变）或转折点（在该点前后散热速度不同），或两种情况兼有。

根据实验测定的一组步冷曲线，可得系统的熔点-组成图。

(3) 相图的阅读

相图的阅读简称读图。

① 读懂图的内容

相图的学习，其难点在于能否正确的读图。例如二组分相图，若读者能学会真正读懂一个类型的图，则可触类旁通，甚至一通百通。怎样才叫把图读懂了？以读二组分系统相图为例，所谓读懂图包括：

(i) 读懂图中点、线、区的含义；(ii) 区分图中的系统点及相点；(iii) 能够读懂或确定系统的总组成及相组成；(iv) 能够描述系统的强度状态发生变化时，系统的相数、相的聚集态、系统的总组成或相组成的变化情况（例如用步冷曲线表达这种变化）；(v) 会用相律对相图进行分析；(vi) 会用杠杆规则进行有关的计算。

② 读懂图的关键

读懂图的关键在于：首先要掌握相图的分类，以双组分相图为例，按两个组分相互溶（熔）解程度分为液态（或固态）完全互溶（熔），液态（或固态）部分互溶（熔）、液态（或固态）完全不互溶（熔）；按性质分，有蒸气压-组成图，沸点-组成图，熔点-组成图以及形成化合物的相图等。

其次要抓住各类图形的形状及其特征：

(i) 按两组分相互溶（熔）解度分类的各类相图的基本形状

以定压下温度（沸点或熔点）-组成图为例，如图 3-1 所示，主要有三种。

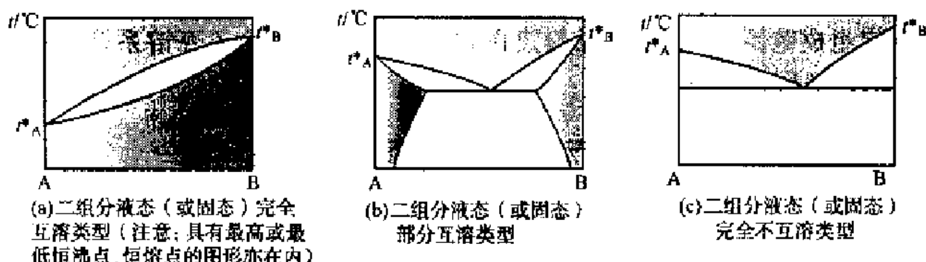
(ii) 二组分相图的两相区中系统的相点及相组成的确定

如图 3-2 所示，确定系统点 $K$ 的相点及相组成是：通过 $K$ 点作平行于横坐标的连结线分别与两相区的边界线-气相线、液相线、固相线的交点即为相点，相

点所对应的横坐标的组成即为相组成。

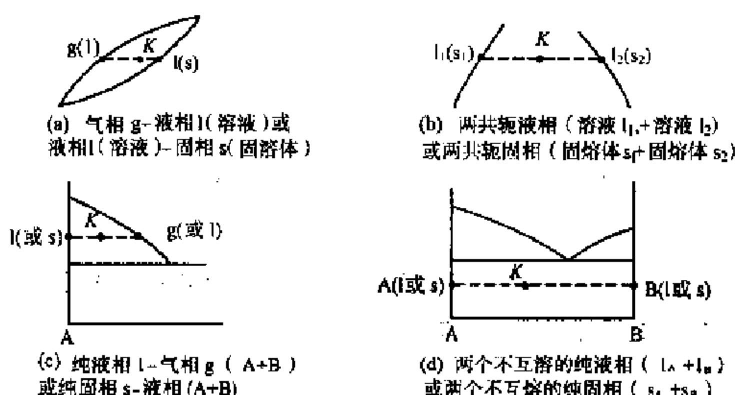
(iii) 二组分相图中三相平衡时各相的相组成及相的聚集态的确定

三相平衡时，连结三个相点的主要类型如图 3-3 所示。




(a)二组分液态（或固态）完全互溶类型（注意：具有最高或最低恒沸点、恒熔点的图形亦在内）　(b)二组分液态（或固态）部分互溶类型　(c)二组分液态（或固态）完全不互溶类型

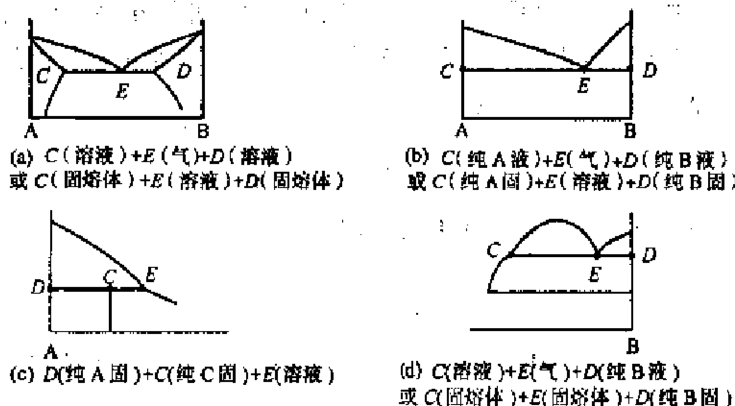
图 3-1　按相互溶解度分类的二组分相图的主要类型




(a) 气相 g-液相 l(溶液)或液相 l(溶液)-固相 s(固溶体)　(b) 两共轭液相（溶液 $l_1$+溶液 $l_2$）或两共轭固相（固熔体 $s_1$+固熔体 $s_2$）

(c) 纯液相 l-气相 g（A+B）或纯固相 s-液相(A+B)　(d) 两个不互溶的纯液相（$l_A+l_B$）或两个不互溶的纯固相（$s_A+s_B$）

图 3-2　双组分相图两相区中系统的相点的确定




(a) C(溶液)+E(气)+D(溶液)或 C(固熔体)+E(溶液)+D(固熔体)　(b) C(纯 A 液)+E(气)+D(纯 B 液)或 C(纯 A 固)+E(溶液)+D(纯 B 固)

(c) D(纯 A 固)+C(纯 C 固)+E(溶液)　(d) C(溶液)+E(气)+D(纯 B 液)或 C(固熔体)+E(固熔体)+D(纯 B 固)

图 3-3　各种类型的三相平衡

③ 复杂相图的看法

对于复杂的相图，可以把它分解为若干个基本类型的相图，每个基本部分看懂了，则整个相图也就看懂了。如图 3-4 所示，可以把它分解成三部分，上半部分为液态（一定温度以上）完全互溶系统的沸点-组成图，左下半部分为部分互溶系统（一定组成范围内）的温度-溶解度图，右下半部分为完全不互溶系统（一定组成范围内）的熔点-组成图。

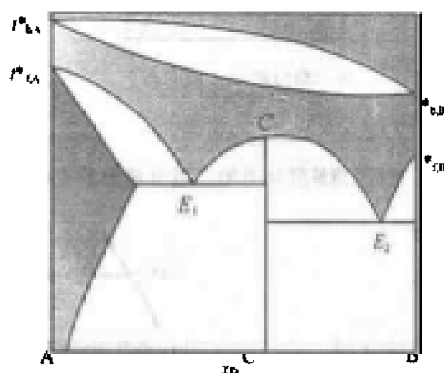
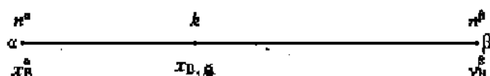



图 3-4　由三个基本类型的相图组合而成的较复杂的相图

(4) 杠杆规则

对二组分系统，在一定条件下达到两相平衡时，该两相的物质的量关系可以根据系统的相图由杠杆规则作定量计算。

如图所示：




设有总组成为 $x_{B,总}$ 的系统点 $k$，该系统为 α、β 两相平衡（相点分别为 α、β），两相的组成（以含 B 的摩尔分数表示）分别为 $x_B^\alpha$ 及 $y_B^\beta$，于是由物料衡算可以得到两相物质的量 $n^\alpha$ 与 $n^\beta$ 的比值为

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta}=\frac{\overline{k\beta}}{\overline{\alpha k}}=\frac{y_B^\beta-x_{B,总}}{x_{B,总}-x_B^\alpha}$$

若相图中的组成坐标用质量分数表示，则得

$$\frac{m^\alpha}{m^\beta}=\frac{\overline{k\beta}}{\overline{\alpha k}}=\frac{w_B^\beta-w_{B,总}}{w_{B,总}-w_B^\alpha}$$

式中，$m^\alpha$、$m^\beta$ 分别为 α、β 两相物质的质量；$w_B^\alpha$、$w_B^\beta$、$w_{B,总}$ 为 α、β 两相及系统以质量分数表示的组成。

显然，根据杠杆规则若系统的物质的总物质的量（或总质量）为未知，则仅可求出相互平衡的两个相的物质的量（或质量）比；若系统的物质的总物质的量（或

总质量)亦为已知,可求出相互平衡的两个相的物质的量(或质量)。

杠杆规则适用于任何两相平衡系统。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 吉布斯相律及应用,特别是组分数 $C$ 及自由度数 $f$ 或条件自由度数 $f'$ 的计算。

(2) 相图的绘制。依据相平衡的数据或有关相图的基本知识绘制相图的示意图。

(3) 相图的阅读。所谓读懂图包括:明确点、线、区的含义;区分系统点及相点;区分系统的总组成及相组成;会计算相图中各相区的条件自由度数;会描述系统状态改变时系统状态的变化情况(例如用步冷曲线表述这种变化)。

(4) 相图的应用。会用杠杆规则作定量计算;会用相图说明或分析精馏分离、盐类精制、有机液态化合物提纯、结晶分离等原理。

相图的考试多以二组分系统相图为重点。

**【考试热点】**

(1) 组分数(独立)的计算;自由度数的计算。

(2) 利用相律进行物理化学分析,例如相平衡系统中最多的平衡相数;纯物质在一定温度下,其饱和蒸气压为定值等等。

(3) 恒沸混合物的性质。

(4) 理想液态混合物蒸气压-组成图中 $p_A^*$、$p_B^*$ 及混合物的蒸气总压 $p$ 之间的关系。

(5) 理想混合物沸点-组成图中 $t_A^*$、$t_B^*$ 及混合物的沸点 $t$ 之间的关系。

(6) 精馏操作中,塔顶馏出物及塔底残留物的判定。

(7) 各类气、液平衡相图中,$y_A$、$x_A$、$y_B$、$x_B$ 相对大小的关系。

## 典型例题

**例1**　已知 $NaHCO_3(s)$热分解反应为



$$2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

今将 $NaHCO_3(s)$、$Na_2CO_3(s)$、$CO_2(g)$和 $H_2O(g)$按任意比例混合,放入一个密闭容器中,试计算当反应建立平衡时系统的 $R'$、$C$、$\phi$ 及 $f$。

[题解]　$R' = 0$,　$R = 1$,　$S = 4$

$C = S - R - R' = 4 - 1 - 0 = 3$

$\phi = 3$

$f = C - \phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$

[导引] 因 $NaHCO_3(s)$、$Na_2CO_3(s)$、$CO_2(g)$和 $H_2O(g)$按任意比例混合，不存在浓度限制条件，所以 $R' = 0$。

**例 2** 请应用相律论证下列结论的正确性：

(1) 纯物质在一定压力下的熔点为定值；

(2)纯液体在一定温度下有一定的蒸气压。

[题解] (1) $C = 1$, $\phi = 2$,

因压力一定，$f' = C - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

故熔点为定值；

(2) $C = 1$, $\phi = 2$,

因 $T$ 一定，$f' = C - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

故蒸气压为定值。

[导引] 准确理解自由度数的含义。

**例 3** 在高温下，$CaCO_3(s)$分解为 $CaO(s)$和 $CO_2(g)$。

(1) 在一定压力的 $CO_2$ 气中加热 $CaCO_3(s)$，实验表明加热过程中，在一定温度范围内 $CaCO_3$ 不会分解。

(2) 若保持 $CO_2$ 气的压力恒定，实验表明只有一个温度使 $CaCO_3(s)$和 $CaO(s)$的混合物不发生变化。

请根据相律说明上述实验事实。

[题解] 系统的物种数 $S = 3$，有一个化学反应平衡式



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$R = 1$, $R' = 0$, $C = S - R - R' = 3 - 1 = 2$

$p$ 一定下，$f' = C - \phi + 1 = 3 - \phi$

(1) 在一定压力的 $CO_2$ 气中加热 $CaCO_3(s)$，系统存在两相，由相律知 $f' = 1$，这表明温度可在一定范围内变化而不会产生新相，即 $CaCO_3(s)$不会分解。

(2) 此系统存在三相，据相律 $f' = 0$，故温度为定值。

[导引] 准确理解涉及化学平衡系统自由度数的含义。

**例 4** 图 3-5 为碳的相图，问：

(1) $O$ 点是什么点？

(2) 曲线 $OA$、$OB$、$OC$ 分别表示什么？

(3) 常温常压下石墨、金刚石何者是热力学上的稳定相？

(4) 在 2 000 K 把石墨转变成金刚石需要多大压力？

(5) 在任意给定的温度和压力下，石墨和金刚石哪个体积质量大？如何证

明?

已知C(石墨)⟶C(金刚石)，$\Delta H_m<0$。

[题解]　(1) $O$点是石墨、金刚石、液相共存的三相平衡点；

(2) $OA$为石墨、金刚石之间的相变温度随压力的变化线，$OB$为石墨的熔点随压力的变化线，$OC$为金刚石的熔点随压力的变化线；

(3) 常温常压下石墨是热力学的稳定相；

(4) 从$OA$线上读出2 000 K时约在$p=65\times10^8$ Pa，故转变压力为$65\times10^8$ Pa；

(5) $OA$线斜率为正值，$dp/dT>0$

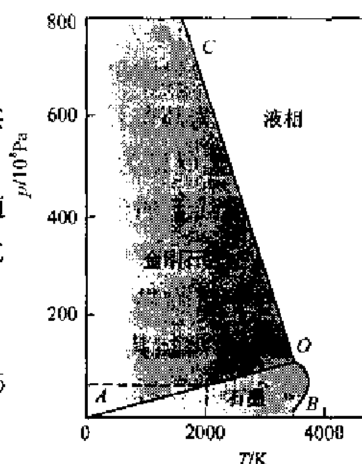



图3-5　碳的相图

$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}>0$，而$\Delta H_m<0$，则$\Delta V_m<0$

即$V_m$(金刚石)$<V_m$(石墨)，则$\rho$(金刚石)$>\rho$(石墨)

[导引]　(i) 正确理解单组分系统相图点、线、区的含义；(ii)克拉珀龙方程适用于纯物质的任意两相平衡，可借助它分析纯物质有关两相平衡的规律。

例5　图3-6为$CO_2$的相图，图中斜虚线为$CO_2$的体积质量(单位为$kg\cdot m^{-3}$)与压力、温度的关系。

(1) 试说明图中$OA$、$OB$、$OC$线的含义及$O$点和$C$点的含义；

(2) 利用超临界流体的萃取分离是新近发展起来的高新技术。超临界流体由于具有较高的体积质量，故有较好的溶解性能，做萃取剂，萃取效率高，且降压后，萃取剂汽化，所剩被溶解物质即被分离出来，试根据$CO_2$相图及其体积质量与压力、温度的关系简述超临界$CO_2$流体做超临界萃取剂有何优点?

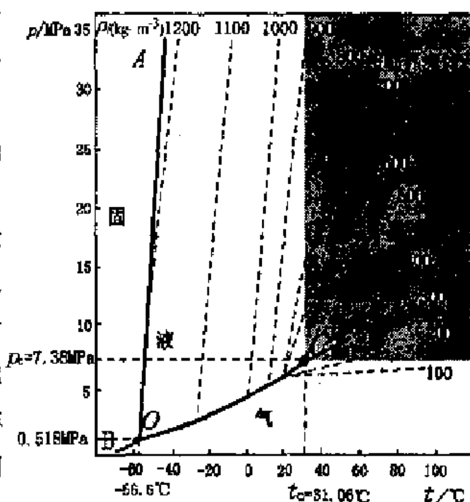



图3-6　$CO_2$相图及其体积质量($kg\cdot m^{-3}$)与压力、温度的关系

[题解]　(1) 图中$OA$线为$CO_2$的液-固平衡曲线，即$CO_2$的熔点随压力的变化曲线，它与$H_2O$的相图中的$OA$线不同，它是向右倾斜，曲线的斜率为正值，表明随压力增加，$CO_2$固体的熔点升高；$OB$线为$CO_2$的固-气两相平衡曲线，即$CO_2$固体的升华曲线；$OC$线为$CO_2$的液-气平衡曲线，即液体$CO_2$的蒸气

压曲线，该线至 $C$ 点为止，$C$ 点为 $CO_2$ 的临界点，临界温度为 31.06 ℃，临界压力为 7.38 MPa。超过临界点 $C$ 之后，$CO_2$ 的气、液界面消失，系统性质均一，处于此状态的 $CO_2$ 称为超临界 $CO_2$ 流体。图中的阴影部分，即为超临界 $CO_2$ 流体。$OA$、$OB$、$OC$ 的交点 $O$ 则为 $CO_2$ 的三相点，三相点的温度为 −56.6 ℃，压力为 0.518 MPa。图中虚线上的数值为 $CO_2$ 在不同温度、压力下的体积质量数值。

(2) 超临界流体 $CO_2$ 做萃取剂有以下优点：

(i) 由于超临界 $CO_2$ 流体体积质量大，临界点时其体积质量为 448 kg · m$^{-3}$，且随压力增加其体积质量增加很快，故对许多有机物溶解能力很强。另方面从图 3-6 中可以看出，在临界点附近压力和温度微小变化可显著改变 $CO_2$ 的体积质量，相应影响其溶解能力。所以通过改变萃取操作参数 ($T$、$p$) 很容易调节其溶解性能，提高产品纯度、增大萃取效率。

(ii) $CO_2$ 临界温度为 31.06 ℃，所以 $CO_2$ 萃取可在接近室温下完成整个分离工作，特别适用于热敏性和化学不稳定性天然产物的分离。

(iii) 与其他有机萃取剂相比，$CO_2$ 既便宜，又容易制取。

(iv) $CO_2$ 无毒、惰性、易于分离。

(v) $CO_2$ 临界压力适中，使超临界萃取易于实现工业化。

**[导引]** 注意点：(i)$CO_2$ 的相图与 $H_2O$ 的相图图形相似，但最大的差别是 $CO_2$ 相图中 $OA$ 线向右倾斜[因为 $V_m(CO_2,s) < V_m(CO_2,l)$]而 $H_2O$ 的相图中的 $OA$ 线向左倾斜[因为 $V_m(H_2O,s) > V_m(H_2O,l)$]。(ii)了解超临界流体 $CO_2$ 的重要应用。

**例 6** A、B 二组分在液态完全互溶，已知液体 B 在 80 ℃下蒸气压力为 101.325 kPa，汽化焓为 30.76 kJ · mol$^{-1}$。组分 A 的正常沸点比组分 B 的正常沸点高 10 ℃。在 101.325 kPa 下将 8 mol A 和 2 mol B 混合加热到 60 ℃产生第一个气泡，其组成为 $y_B = 0.4$；继续在 101.325 kPa 下恒压封闭加热到 70 ℃，剩下最后一滴溶液其组成为 $x_B = 0.1$。将 7 mol B 和 3 mol A 气体混合，在 101.325 kPa 下冷却到 65 ℃产生第一滴液体，其组成为 $x_B = 0.9$，继续定压封闭冷却到 55 ℃时剩下最后一个气泡，其组成 $y_B = 0.6$。

(1) 画出此二组分系统在 101.325 kPa 下的沸点-组成图，并标出各相区；

(2) 8 mol B 和 2 mol A 的混合物在 101.325 kPa，65 ℃时，

① 求平衡气相的物质的量；

② 求平衡液相中组分 B 的活度和活度因子；

③ 此混合物能否用简单精馏的方法分离为纯 A 组分与纯 B 组分？为什么？

**[题解]** (1)见图 3-7。

(2) ① $Z_B$ 点组成为

$$x_B = \frac{8}{8+2} = 0.8$$

$$\frac{n(g)}{n_{总}} = \frac{0.9-0.8}{0.9-0.7} = \frac{1}{2}$$

$$n(g) = \frac{n_{总}}{2} = \frac{(8+2)\ \text{mol}}{2} = 5\ \text{mol}$$

气相为 5 mol

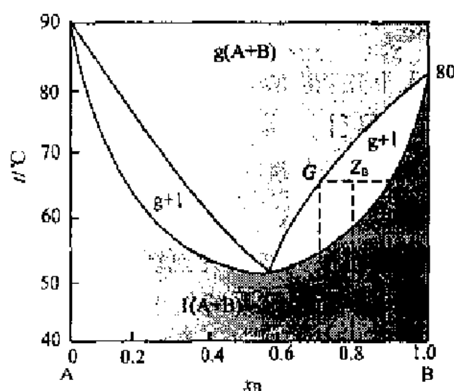


图 3-7

② $f_B = \dfrac{y_B p}{p_B^* x_B}$,

$x_B = 0.9$, $y_B = 0.7$

组分 B 在 65 ℃时的蒸气压为

$$\ln\frac{p_B^*(65\ ℃)}{p_B^*(80\ ℃)} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{338.15\ \text{K}} - \frac{1}{353.15\ \text{K}}\right) =$$

$$\frac{-30.76\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}(353.15\ \text{K}-338.15\ \text{K})}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times338.15\ \text{K}\times353.15\ \text{K}} =$$

$$-0.4647$$

则 $p_B^*(65\ ℃) = 63.66\ \text{kPa}$

$$f_B = \frac{0.7\times101.325\ \text{kPa}}{0.9\times63.66\ \text{kPa}} = 1.238$$

$$a_B = f_B \cdot x_B = 1.238\times0.9 = 1.114$$

③ 因图中有恒沸点，单纯用精溜方法只能得到纯 B 及恒沸混合物而不能得到纯 A。

[导引] 为求 65 ℃平衡液相中组分 B 的活度和活度因子，需先用克-克方程求出该温度下纯液体 B 的饱和蒸气压。

**例 7** 若在合成某一化合物后，进行水蒸气蒸馏，此系统的沸腾温度为 95 ℃，大气压为 99.2 kPa，馏出物经分离，称重得出水的质量分数为 0.45，试估计此化合物的摩尔质量。(水的摩尔蒸发焓为 40.7 kJ·mol$^{-1}$，与温度无关，蒸气看做是理想气体，液体体积可以忽略不计。)

**[题解]** 用克-克方程求 95 ℃时水的蒸气压：

$$\ln\left(\frac{p_A^*}{101.325\ \text{kPa}}\right) = \frac{40.7\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373\ \text{K}} - \frac{1}{368\ \text{K}}\right)$$

解得 $p_A^* = 84.8\ \text{kPa}$

则 $p_{总} = p_B^* + 84.8\ \text{kPa} = 99.2\ \text{kPa}$，得化合物 B 的蒸气压为 $p_B^* = 14.4\ \text{kPa}$

由 $$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A}{M_B}\times\frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\times84.8\ \text{kPa}}{M_B\times14.4\ \text{kPa}}$$

$$\frac{m_A}{m_A+m_B} = 0.45$$

求得 $1+\frac{m_B}{m_A}=\frac{1}{0.45}$，$\frac{m_A}{m_B}=0.818$

代入上式，得 $M_B=129.7\ g\cdot mol^{-1}$

［导引］ 本题的关键在于先运用克-克方程求得蒸馏温度时的水的分压。

**例 8** A 和 B 固态时完全不互溶，101 325 Pa 时 A(s)的熔点为 30 ℃，B(s)的熔点为 50 ℃，A 和 B 在 10 ℃具有最低共熔点，其组成为 $x_{B,E}=0.4$，设 A 和 B 相互溶解度曲线均为直线。

(1) 画出该系统的熔点-组成图($t$-$x_B$ 图)；

(2) 今由 2 mol A 和 8 mol B 组成系统，根据画出的 $t$-$x_B$ 图，列表回答系统在 5 ℃、30 ℃、50 ℃时的相数、相的聚集态及成分、各相物质的量、系统所在相区的条件自由度数。

［题解］ 熔点-组成图($t$-$x_B$ 图)如图 3-8 所示，具体数据见表 3-1。

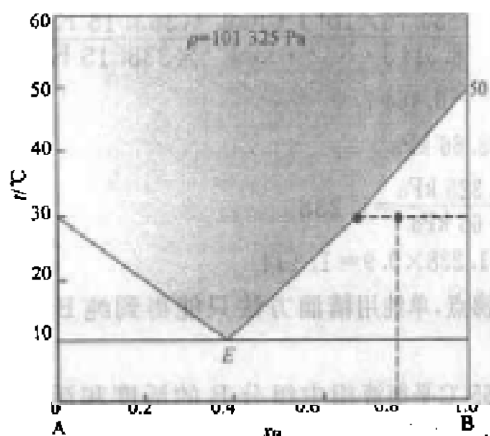



图 3-8 熔点-组成图

表 3-1

| $t$/℃ | 相数 | 相的聚集态及成分 | 各相物质的量 | 系统所在相区的条件自由度数 $f'$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 2 | s(A)，s(B) | $n$[s(A)]=2 mol<br>$n$[s(B)]=8 mol | 1 |
| 30 | 2 | s(B)，l(A+B) | $n$[l(A+B)]=6.67 mol<br>$n$[s(B)]=3.33 mol | 1 |
| 50 | 1 | l(A+B) | $n$[l(A+B)]=10 mol | 2 |

［导引］ 掌握在不同的条件下求各相物质的量的方法。

**例 9** A 和 B 形成相合熔点化合物 AB；A、B、AB 在固态时完全不互溶；A、AB、B 的熔点分别为 200、300、400 ℃，A 与 AB 及 AB 与 B 形成的两个低共熔点

分别为 150 ℃，$x_{B,E_1}=0.2$ 和 250 ℃，$x_{B,E_2}=0.8$。

(1) 画出上述系统的熔点-组成($t$-$x_B$)图；

(2) 画出以下两条步冷曲线：$x_B=0.1$ 的系统从 200 ℃冷却到 100 ℃，及 $x_B=0.5$ 的系统从 400 ℃冷却到200 ℃；

(3) 8 mol B 和 12 mol A 混合物冷却到无限接近 150 ℃时，系统是哪几相平衡？各相的组成是什么？各相物质的量是多少？

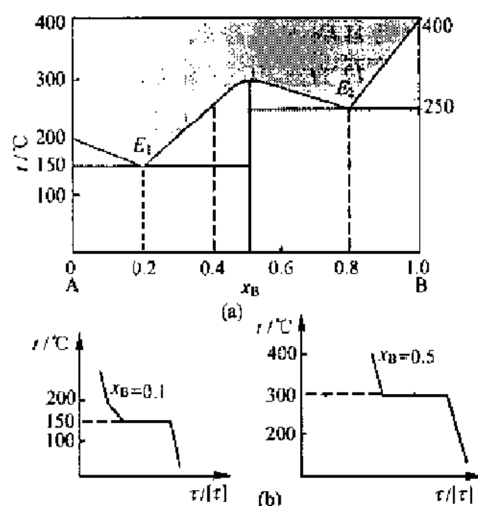



图 3-9 熔点-组成图

[题解] (1) 如图 3-9(a)。

(2) 如图 3-9(b)。

(3) 此时系统为两相平衡，s(AB)⇌l(A+B)，s(AB)中为纯 AB，$x_{B,l(A+B)}=0.2$

根据杠杆规则

$$\frac{n[s(AB)]}{n[l(A+B)]}=\frac{0.4-0.2}{0.5-0.4}=\frac{2}{1}$$

$$n[s(AB)]+n[l(A+B)]=20\ \text{mol}$$

解得

$$n[s(AB)]=13.33\ \text{mol}$$

$$n[l(A+B)]=6.67\ \text{mol}$$

[导引] 本题的相图相当于由两个低共熔点(A、AB 二组分及 AB、B 二组分在固态完全不互熔的熔点-组成图)的相图合并而成。

**例 10** NaCl-$H_2O$ 二组分系统的最低共熔点为−21.1 ℃，最低共熔点时溶液的组成为 $w$(NaCl)=0.233，在该点有冰和 NaCl·2$H_2O$ 的结晶析出。在 0.15 ℃时，NaCl·2$H_2O$ 分解生成无水 NaCl 和 $w$(NaCl·$H_2O$)=0.27 的溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度随温度升高变化很小。NaCl 与 $H_2O$ 的摩尔质量分别为 58.0、18.0 g·mol$^{-1}$

(1) 绘制该系统相图的示意图，并指出图中区、线的意义；

(2) 若在冰水平衡系统中，加入固体 NaCl 来做致冷剂，可获得的最低温度是多少？

(3) 某地炼油厂所用淡水由海水[$w$(NaCl)=0.025]淡化而来，其方法是利用液化气膨胀吸热，使泵取的海水在装置中降温，析出冰，将冰熔化而得淡水，问冷冻剂在什么温度所得的淡水最多？

［题解］ (1) 相图如图 3-10 所示，$NaCl \cdot 2H_2O$ 中 NaCl 的质量分数为 $w(NaCl)=58.0/94.0=0.617$，图中三条垂直线为单相线，两条水平线 $\overline{MEN}$、$\overline{FCD}$ 为三相线(端点除外)，$AE$ 为冰点下降曲线，$BFE$ 为饱和溶解度曲线，$E$ 点为最低共熔点；

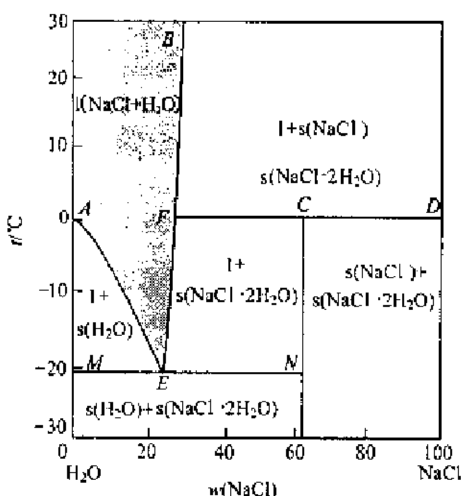


图 3-10

(2) 当把 NaCl 放入冰水平衡系统中时，凝固点下降，冰溶化使系统温度下降。系统可获得的最低温度为 −21.1 ℃；

(3) 系统 $w(NaCl)=0.25$ 时，降低温度在 −21.1 ℃ 稍上一点时，所获得的冰最多，也就是所获得的淡水最多。

［导引］ 本题为水-盐系统形成不相合熔点化合物的相图，要注意到其实际应用。

**例 11** (1) 按下列条件作出 A、B 二组分系统相图的示意图：A 的熔点为 600 ℃，B 的熔点为 1 000 ℃；化合物 $AB_2$ 的分解温度为 650 ℃，此时液相组成为 $x_A=0.50$；A 和 $AB_2$ 的最低共熔点为 400 ℃，$x_A=0.80$；固相不互溶，液相完全互溶；

(2) 标明相图中各区域存在的相态及成分；

(3) 指出相图中在哪些情况下条件自由度数为零，此时各相的组成是什么？

(4) 作出 $x_A=0.40$ 的溶液的冷却曲线，在曲线转折点处及各段注明相态及成分的变化。

［题解］ (1)，(2)画图如图 3-11(a)，图 3-11(b)；

(3) $\overline{FEL}$ 线：

$l+s(A)+s(AB_2)$ 三相共存，$f'=0$，液相组成为 $l_E$($E$ 点组成)；

$\overline{GHK}$ 线：

$l+s(AB_2)+s(B)$ 三相共存，$f'=0$，液相组成为 $l_G$($G$ 点组成)；

$M$ 点及 $N$ 点分别为纯 A、B 的熔点，均为纯物质的两相平衡 $[s(A)\rightleftharpoons l(A);\ s(B)\rightleftharpoons l(B)]$，$f'=0$。

(4) 步冷曲线如图 3-11(b)。

［导引］ 本题为形成不相合熔点化合物系统的相图。

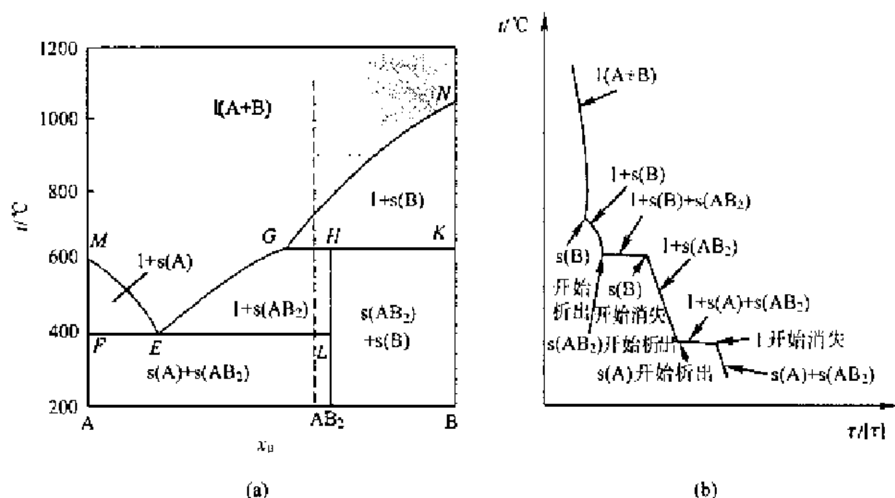



图 3-11　形成不相合熔点相图示意图

例 12　已知 A、B 二组分系统相图如图 3-12。图中 $s_1$(A+B)、$s_2$(A+B)均为 A 与 B 形成的固熔体。

(1) 将①～④相区及 $\overline{CED}$ 线上所代表的相区的相数、相态及成分、条件自由度数 $f'$ 列表表示；

(2) 分别画出系统点 $a$、$b$ 降温时的冷却曲线(注明冷却曲线转折点处的相态变化、及曲线各段的平衡相的相态及成分)。

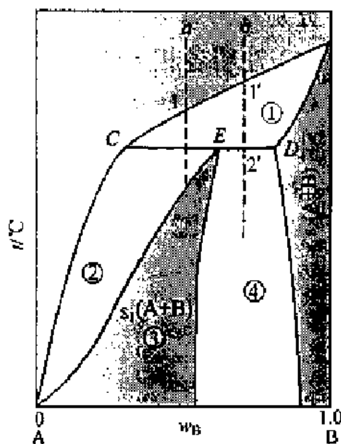



图 3-12　A、B 二组分固态部分互溶系统相图

[题解]　(1) 见表 3-2。

表 3-2

| 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| ① | 2 | l(A+B)+$s_1$(A+B) | 1 |
| ② | 2 | l(A+B)+$s_2$(A+B) | 1 |
| ③ | 1 | $s_2$(A+B) | 2 |
| ④ | 2 | $s_1$(A+B)+$s_2$(A+B) | 1 |
| $\overline{CED}$ | 3 | l(A+B)+$s_1$(A+B)+$s_2$(A+B) | 0 |

(2) 步冷曲线如图 3-13。

[导引]　本题为 A、B 二组分在固态部分互溶且具有转变温度的熔点-组成图。

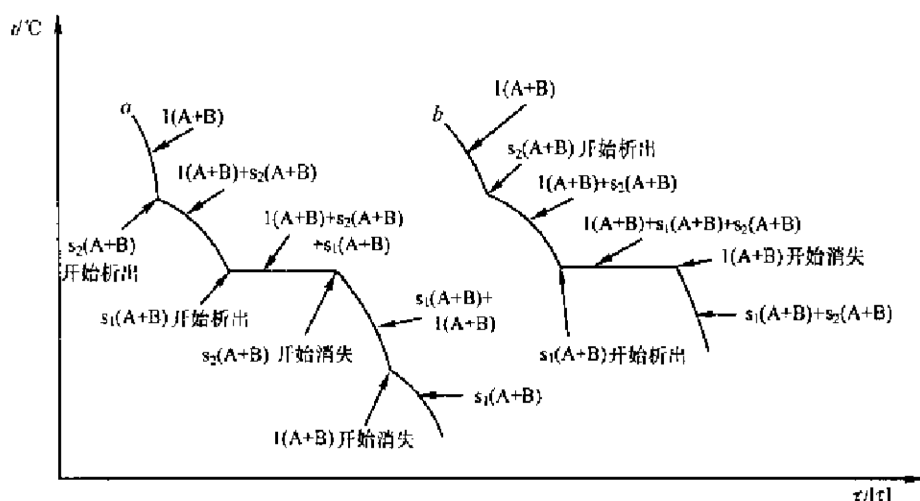



图 3-13 步冷曲线

**例 13** 图 3-14(a)是金属 A、B 二组分在定压下的固液平衡相图，$A_2B$ 和 $AB_2$ 分别是由 A 和 B 生成的两种化合物。

(1) 注明各相区的相态及成分；

(2) 绘出 $a \to a_1, b \to b_1$ 的步冷曲线，并说明步冷过程中曲线转折点处及成分变化的情况。

［题解］ (1) 见表 3-3。

表 3-3

| 相区 | 相态及成分 |
|---|---|
| ① | l(A+B) |
| ② | l(A+B)+s(A) |
| ③ | l(A+B)+s($A_2B$) |
| ④ | s(A)+s($A_2B$) |
| ⑤ | $s_1$($A_2B$+$AB_2$) |
| ⑥ | l(A+B)+$s_1$($A_2B$+$AB_2$) |
| ⑦ | $s_2$($A_2B$+$AB_2$) |
| ⑧ | $s_1$($A_2B$+$AB_2$)+$s_2$($A_2B$+$AB_2$) |
| ⑨ | l(A+B)+$s_2$($A_2B$+$AB_2$) |
| ⑩ | $s_3$($AB_2$+B) |
| ⑪ | l(A+B)+$s_3$($AB_2$+B) |
| ⑫ | l(A+B)+$s_3$($AB_2$+B) |

(2) 步冷曲线如图 3-14(b)。

［导引］ 对于复杂的相图，读图时先将其分解成基本类型的相图，把每个基本相图读懂，则整个相图就可读懂了。本题相图可分解为三个基本类型的相图：左侧为 A、$A_2B$ 二组分在固态完全不互溶，具有简单低共熔点(点 $E$)的熔点-组成图；右侧为 $AB_2$、B 二组分在固态及液态都完全互溶的，且有最低恒熔点的熔点-组成图；中间则是 $A_2B$、$AB_2$ 二组分在固态部分互熔的熔点-组成图。

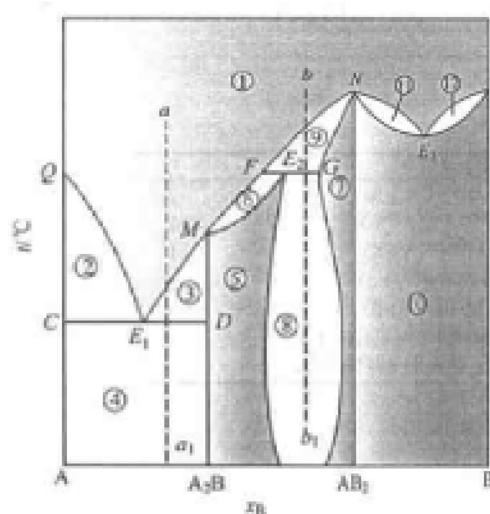


图 3-14(a) 金属 A、B 定压固液平衡相图

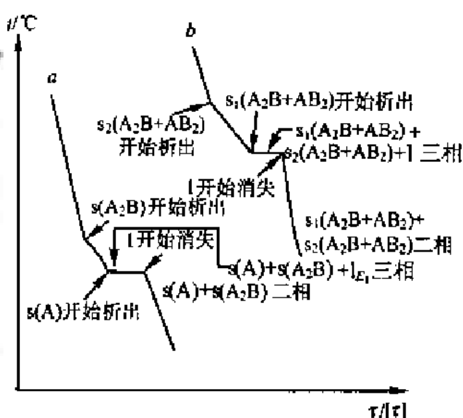


图 3-14(b) a、b 步冷曲线

**例 14** A、B 二组分凝聚系统相图如图 3-15：

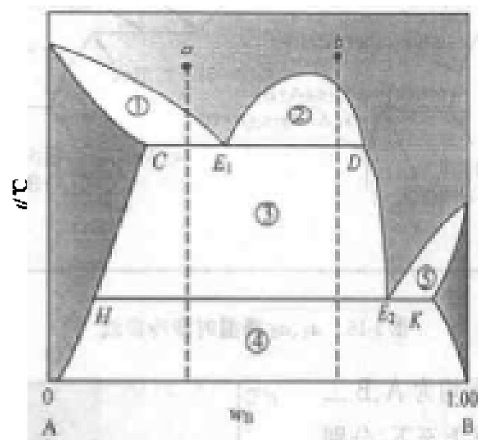


图 3-15 A、B 凝聚系统相图

(1) 根据所给相图填表 3-4：

表 3-4

| 相 区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| ① | | | |
| ② | | | |
| ③ | | | |
| ④ | | | |
| ⑤ | | | |
| $\overline{CE_1D}$ 线上 | | | |
| $\overline{HE_2K}$ 线上 | | | |

(2) 画出系统点 $a$、$b$ 降温时的步冷曲线(在曲线的转折点处注明相态变化及曲线各段平衡相的聚集态和成分)。

[题解] (1) 见表 3-5。

表 3-5

| 相 区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| Ⅰ | 2 | $s_1(A+B)+l(A+B)$ | 1 |
| Ⅱ | 2 | $l_1(A+B)+l_2(A+B)$ | 1 |
| Ⅲ | 2 | $s_1(A+B)+l(A+B)$ | 1 |
| Ⅳ | 2 | $s_1(A+B)+s_2(A+B)$ | 1 |
| Ⅴ | 2 | $l(A+B)+s_2(A+B)$ | 1 |
| $\overline{CE_1D}$ 线上 | 3 | $l_E(A+B)+l_D(A+B)+s_C(A+B)$ | 0 |
| $\overline{HE_2K}$ 线上 | 3 | $s_H(A+B)+l_{E_2}(A+B)+s_K(A+B)$ | 0 |

(2) 步冷曲线如图 3-16

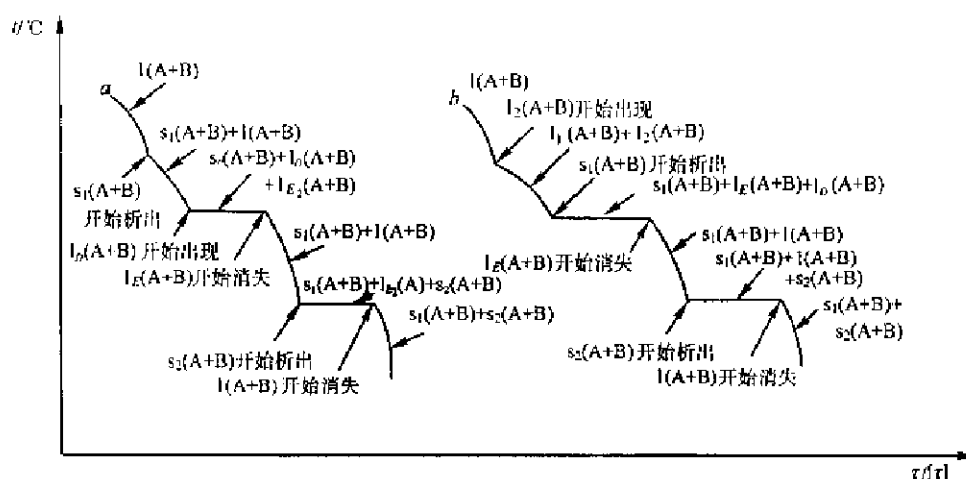



图 3-16 $a_1$、$a_2$ 降温时步冷曲线

[导引] (i) 全图均为 A、B 二组分部分互溶系统,从上至下,分别为 A、B 二组分在液态部分互溶,在液、固态部分互溶,在固态部分互溶系统;(ii)相区 Ⅰ 为两个液相相互平衡共存;(iii)系统点 $a$、$b$ 降温时的步冷曲线出现两个平台(因为分别经过两个三相平衡线,三相平衡时 $f'=0$)。

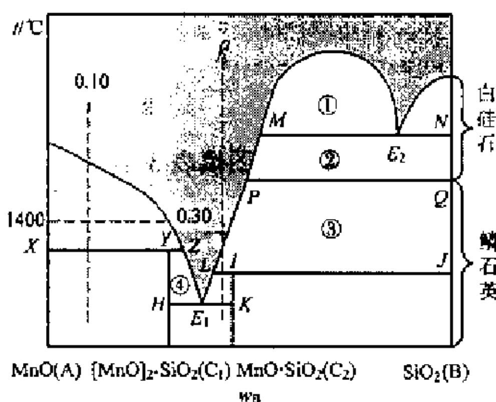



图 3-17 $MnO(A)$-$SiO_2(B)$系统相图

**例 15** 已知 $MnO(A)$-$SiO_2(B)$系统相图如图 3-17 所示。

(1) 根据该图填表 3-6：

表 3-6

| 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| ① | | | |
| ② | | | |
| ③ | | | |
| ④ | | | |
| $\overline{ME_2N}$ | | | |
| $\overline{HE_1K}$ | | | |
| $\overline{LIJ}$ | | | |
| $\overline{XYZ}$ | | | |
| $\overline{PQ}$ | | | |

注：以(B,α)代表白硅石，(B,β)代表磷石英，$C_1$ 代表$[MnO]_2 \cdot SiO_2$，$C_2$ 代表 $MnO \cdot SiO_2$

(2) 画出系统点 $R$ 降温时的步冷曲线(注明曲线转折处变化及各曲线段的平衡相的相态和成分)；

(3) $w(SiO_2)=0.1$ 的系统，总质量为 10 kg，自液态冷却至 1 400 ℃时，可分离出多少固态 MnO?

［题解］ (1) 填表 3-7 如下：

表 3-7

| 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| ① | 2 | $l_1(A+B)+l_2(A+B)$ | 1 |
| ② | 2 | $l(A+B)+s(B,\alpha)$ | 1 |
| ③ | 2 | $l(A+B)+s(B,\beta)$ | 1 |
| ④ | 2 | $l(A+B)+s(C_1)$ | 1 |
| $\overline{ME_2N}$ | 3 | $l_1(A+B)+l_2(A+B)+s(B,\alpha)$ | 0 |
| $\overline{HE_1K}$ | 3 | $s(C_1)+l_E(A+B)+s(C_2)$ | 0 |
| $\overline{LIJ}$ | 3 | $l_L(A+B)+s(C_2)+s(B,\beta)$ | 0 |
| $\overline{XYZ}$ | 3 | $s(A)+s(C_1)+l_Z(A+B)$ | 0 |
| $\overline{PQ}$ | 3 | $l_P(A+B)+s(B,\alpha)+s(B,\beta)$ | 0 |

(2) 步冷曲线如图 3-18；

(3) 由杠杆规则：$m(MnO,s)=\frac{0.30-0.10}{0.30-0}\times 10\ kg=6.7\ kg$

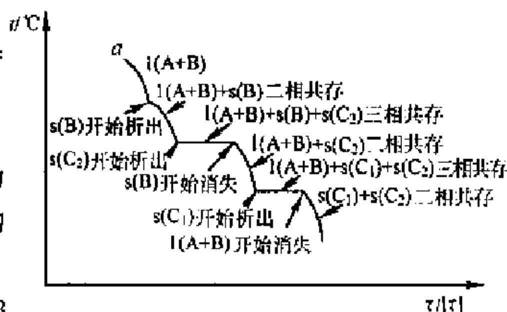



图 3-18 点 a 降温时步冷曲线

［导引］ (i)图 3-17 的下部分为 A 与 B 形成两个不相合熔点化合物 $A_2B$ ($[MnO]_2 \cdot SiO_2$)、AB ($MnO \cdot SiO_2$)；(ii)图 3-17 的上部分为 A 与 B 二组分在液态部分互溶系统；(iii)温度由高到低 $SiO_2$(B)有晶型转化，即由 α(白硅石)型转为 β(鳞石英)型。

## 真题剖析

**题 1** （选自大连理工大学、中国科学院大连化学物理研究所1998年考研试题）已知101.325 kPa下固体A、B的熔点分别为$t^*_{f,A}=500$ ℃，$t^*_{f,B}=800$ ℃，它们可生成固体化合物s(AB)，s(AB)加热至400 ℃时分解为$AB_2$(s)和$x_B=0.40$的液态混合物，s($AB_2$)在600 ℃分解为s(B)和$x_B=0.55$的液态混合物。该系统有最低共熔点，温度为300 ℃，对应的组成为$x_B=0.10$。

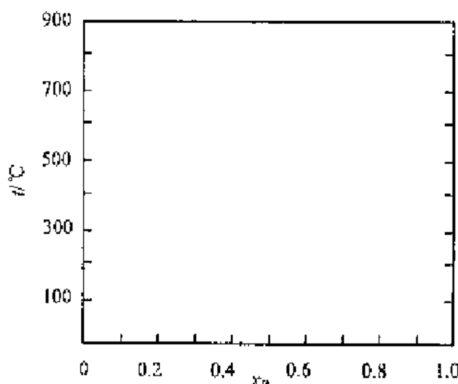



图 3-19　A-B系统相图框图

（1）根据以上数据在坐标图3-19中绘出A-B系统的相图；

（2）将相图中各个相区编号（按由上至下，由左至右的顺序）填写表3-8：

表 3-8

| 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| ① | | | |
| ② | | | |
| ③ | | | |
| ④ | | | |
| ⑤ | | | |
| ⑥ | | | |
| ⑦ | | | |
| ⑧ | | | |

注：相态以g(气)、l(液)、s(固)表示；成分用(A)、(B)、(AB)、(A+B)、($AB_2$)表示，如s(AB)、l(A+B)等等

（3）将$x_B=0.20$的液态A、B混合物$n$[l(A+B)]=120 mol冷却到接近300 ℃，然后再使用分离、加热的手段，可得到纯固体B即s(B)，则最多可获得纯s(B) $n$[s(B)]=______ mol（不要写具体运算过程）。

［题解］ （1）相图如图3-20所示；

（2）填表3-9如下：

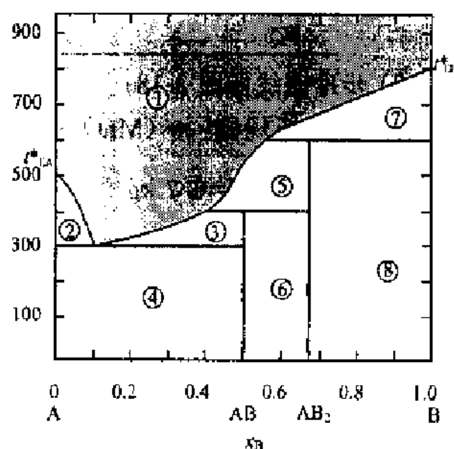



图 3-20　A-B系统相图

表 3-9

| 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|
| ① | 1 | l(A+B) | 2 |
| ② | 2 | l(A+B)+s(A) | 1 |
| ③ | 2 | l(A+B)+s(AB) | 1 |
| ④ | 2 | s(A)+s(AB) | 1 |
| ⑤ | 2 | l(A+B)+s($AB_2$) | 1 |
| ⑥ | 2 | s(AB)+s($AB_2$) | 1 |
| ⑦ | 2 | l(A+B)+s(B) | 1 |
| ⑧ | 2 | s($AB_2$)+s(B) | 1 |

(3) 设降温接近 300 ℃析出 s(AB)物质的量为 $n_1$

$$\frac{n_1}{120\ \text{mol}-n_1}=\frac{0.20-0.10}{0.50-0.20}$$

得　$n_1=30\ \text{mol}$

将此 30 mol s(AB)加热至刚刚超过 400 ℃则得溶液 l(A+B)及 s($AB_2$)，去除溶液后，设所得 s($AB_2$)物质的量为 $n_2$

$$\frac{n_2}{30\ \text{mol}-n_2}=\frac{0.50-0.40}{0.67-0.50}$$

得　$n_2=11.11\ \text{mol}$

将 11.11 mol s($AB_2$)加热至刚刚超过 600 ℃则得溶液 l(A+B)及 s(B)，去除溶液后，设所得的纯 s(B)物质的量为 $n_B$

$$\frac{n_B}{11.11\ \text{mol}-n_B}=\frac{0.67-0.55}{1.00-0.67}$$

解得　$n_B=2.96\ \text{mol}$，

故最多可得到纯 s(B) 2.96 mol。

[剖析]　本题中组分 A、B 形成的两个化合物都是不相合熔点化合物，在计算使用分离、加热的手段由液态 A、B 混合物获得多少纯 s(B)的过程中三次运用杠杆规则。

**题 2**　(选自大连理工大学、中国科学院大连化学物理研究所 1999 年考研试题) 图 3-21 为 A、B 二组分液态完全互溶系统的沸点-组成图。

(1) 在图中标示各相区聚集态及成分(聚集态用 g、l、s；成分用 A、B、A+B 表示，不要另画图)

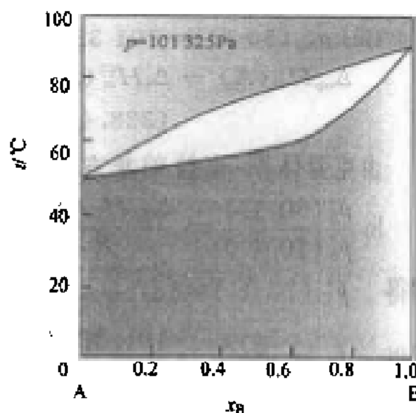



图 3-21　A-B 液态完全互溶系统沸点-组成图

(2) 在以下题中的"______"处填上答案(不要另处作答)。

(i) 4 mol A 和 6 mol B 混合时,70 ℃时该系统相数为______;其中______相物质的量 $n=$______ mol;______相物质的量 $n=$______ mol;前者含 $n_A=$______ mol, $n_B=$______ mol;后者含 $n_A=$______ mol, $n_B=$______ mol。

(ii) $x_B=$______的 A、B 二组分混合物其在 101 325 Pa 下沸点为 70 ℃。

(iii) 70 ℃时, $x_B=0.80$ 的混合物,组分 A 的活度因子 $f_A=$______,活度 $a_A=$______。

已知 A(l)的标准摩尔生成焓为 300 kJ · mol$^{-1}$,A(g)的标准摩尔生成焓为 328.4 kJ · mol$^{-1}$。

[题解] (1) 如图 3-22 所示;

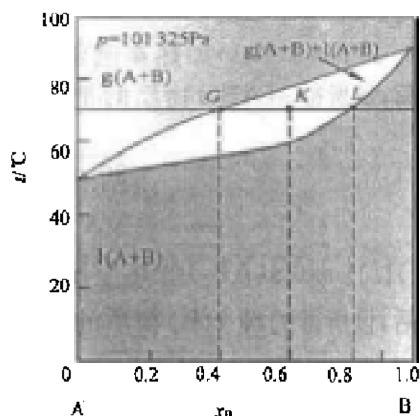



图 3-22 各相区聚集态及成分

(2) (i) 系统如图 3-22 中 $K$ 点所示,有气、液两个相,相数为 2,相点如 $G$、$L$ 两点所示,各相物质的量由杠杆规则得到

$$\frac{n(\mathrm{g})}{n(\mathrm{l})}=\frac{\overline{KL}}{\overline{GK}}=\frac{0.80-0.60}{0.60-0.40} \quad (\mathrm{a})$$

$$n(\mathrm{g})+n(\mathrm{l})=10\ \mathrm{mol} \quad (\mathrm{b})$$

联立式(a)、(b)解得

$n(\mathrm{g})=5.00$ mol 其中 $n_A(\mathrm{g})=3.00$ mol, $n_B(\mathrm{g})=2.00$ mol

$n(\mathrm{l})=5.00$ mol 其中 $n_A(\mathrm{l})=2.00$ mol, $n_B(\mathrm{l})=3.00$ mol

(ii) 依据图 3-22 所示, $x_B=0.80$ 的混合物在 101 325 Pa 下沸点为 70 ℃。

(iii) $p_A^*(50\ ℃)=101\ 325$ Pa

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}(\mathrm{A})=\Delta_f H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{A,g})-\Delta_f H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{A,l})=(328.4-300)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=28.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

由克劳休斯-克拉珀龙方程式

$$\ln\frac{p_A^*(50\ ℃)}{p_A^*(70\ ℃)}=\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}(\mathrm{A})}{R}\left[\frac{1}{(273.15+50)\ \mathrm{K}}-\frac{1}{(273.15+70)\ \mathrm{K}}\right]$$

解得 $p_A^*(70\ ℃)=187.6$ kPa

所以 $$f_A=\frac{py_A}{p_A^* x_A}=\frac{101.325\ \mathrm{kPa}\times0.60}{187.6\ \mathrm{kPa}\times0.20}=1.620$$

$$a_A=f_A x_A=1.620\times0.20=0.324$$

[剖析] (i) 本题要用杠杆规则求算所给系统各相物质的量,准确运用杠杆规则是解题关键;(ii) 在求混合物中组分 A 的活度因子 $f_A$ 时,需求出 $p_A^*$(70 ℃),这要运用克-克方程,所需相关数据可从图中获得;(iii) 本题把物质 A 的摩

尔汽化焓与气、液态的标准摩尔生成焓联系在一起，并应用克-克方程，求算 $p_A^*$ (70 ℃)，最终计算 $f_A$，是非常典型、综合性很强的考研题，较全面考察考生的综合能力。

**题 3** （选自大连理工大学、中国科学院大连化学物理研究所 2000 年考研试题）液体 A 和液体 B 部分互溶，A 和 B 在 100 kPa 下的沸点分别为 120 ℃和 100 ℃，该二组分的气、液平衡相图如图 3-23 所示，且知 $C$、$E$、$D$ 三个相点的相组成分别为 $x_{B,C}=0.05$，$y_{B,E}=0.60$，$x_{B,D}=0.97$。

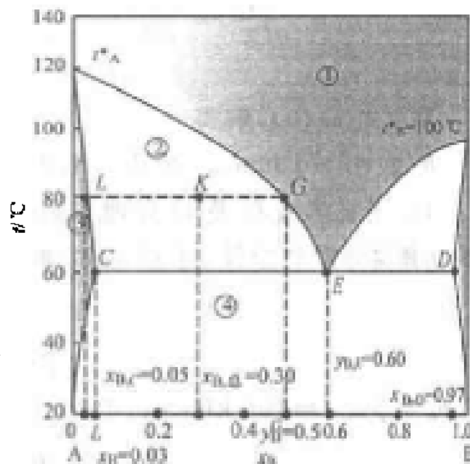


图 3-23　二组分液态部分互溶气-液平衡相图

(1) 试将图中标示的各相区及 $\overline{CED}$ 线所代表的相区的相数、聚集态及成分（聚集态用 g、l 及 s 表示气、液及固；成分用 A、B 或 A+B 表示）填入表 3-10：

表 3-10

| 相区 | 相数 | 相的聚集态及成分 |
|---|---|---|
| ① | | |
| ② | | |
| ③ | | |
| ④ | | |
| $\overline{CED}$ | | |

(2) 试计算 3 mol B 与 7 mol A 的混合物，在 100 kPa，80 ℃达成平衡时气、相的物质的量 $n$(g)=______ mol；液相的物质的量 $n$(l)=______ mol；

(3) 假定平衡相点 $C$ 和 $D$ 所代表的两个溶液均可视为理想稀溶液。试计算 60 ℃时纯 A(l)的饱和蒸气压 $p_A^*$ =______；及纯 B(l)的饱和蒸气压 $p_B^*$ =______；及相点 $C$ 所代表的溶液中溶质的亨利系数（组成以摩尔分数表示）______。

［题解］ (1) 见表 3-11。

表 3-11

| 相区 | 相数 | 相的聚集态及成分 |
|---|---|---|
| ① | 1 | g(A+B) |
| ② | 2 | g(A+B)+l(A+B) |
| ③ | 1 | l(A+B) |
| ④ | 2 | $l_1$(A+B)+$l_2$(A+B) |
| $\overline{CED}$ | 3 | $l_1$(A+B)+$l_2$(A+B)+$g_E$(A+B) |

(2) 如图 3-23 所示。将 3 mol B 与 7 mol A 的混合物（即 $x_{B,总}=0.30$），加热

到 80 ℃(100 kPa 下)，系统点为 $K$，为气、液二相平衡，气相点为 $G$，液相点为 $L$，相组成分别为 $y_B(g)=0.50$，$x_B(l)=0.03$。

于是，由杠杆规则

$$\frac{n(l)}{n(g)}=\frac{\overline{KG}}{\overline{LK}}=\frac{y_B(g)-x_{B,总}}{x_{B,总}-x_B(l)}=\frac{0.50-0.30}{0.30-0.03} \tag{a}$$

$$n(l)+n(g)=10\ \text{mol} \tag{b}$$

联立式(a)(b)，解得

$n(g)=5.74$ mol，　$n(l)=4.26$ mol

(3) 若视溶液 $C$ 及 $D$ 为理想稀溶液，则理想稀溶液中的溶剂遵守拉乌尔定律；溶质遵守亨利定律，于是 60 ℃时，溶液 $C$ 中 A 是溶剂，B 是溶质，则对溶剂 A 有

$$p_A=p_A^* x_A$$

即 $p_A=py_{A,E}=100\ \text{kPa}\times0.40=40\ \text{kPa}$，$x_A=0.95$，代入上式，解得

$$p_A^*=42.1\ \text{kPa}$$

对溶质 B 有　$p_B=k_{x,B}x_B$

而 $p_B=py_{B,E}=100\ \text{kPa}\times0.60=60\ \text{kPa}$，$x_{B,C}=0.05$，代入上式，解得

$$k_{x,B}=1\ 200\ \text{kPa}$$

溶液 $D$ 中，B 是溶剂，A 是溶质，则对溶剂 B 有

$$p_B^*=p_B x_B$$

而 $p_B=py_{B,E}=100\ \text{kPa}\times0.60=60\ \text{kPa}$；$x_B=0.97$，代入上式，解得

$$p_B^*=61.9\ \text{kPa}$$

**［剖析］** 本题把二组分液态部分互溶系统的沸点-组成图与理想稀溶液的经验规律拉乌尔定律和亨利定律结合在一起，是综合性较强的考研试题。

**题 4** (选自天津大学 1999 年考研试题) 今有凝聚系统相图如图 3-24：

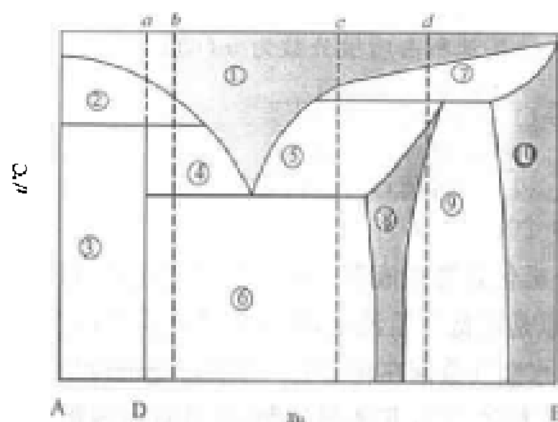
(1) 标出图中各相区的稳定态；

(2) 指出图 3-25 所画的冷却(步冷)曲线是相图 3-24 中 $a$、$b$、$c$、$d$ 四条中的哪一条？扼要说明冷却过程的相变化。

**［题解］** (1) 见表 3-12

**表 3-12**

| 相区 | 相态 | 相区 | 相态 |
|---|---|---|---|
| ① | l(A+B) | ⑥ | s(D)+$s_\alpha$(A+B) |
| ② | s(A)+l(A+B) | ⑦ | $s_\beta$(A+B)+l(A+B) |
| ③ | s(A)+s(D) | ⑧ | $s_\alpha$(A+B) |
| ④ | s(D)+l(A+B) | ⑨ | $s_\alpha$(A+B)+$s_\beta$(A+B) |
| ⑤ | $s_\alpha$(A+B)+l(A+B) | ⑩ | $s_\beta$(A+B) |



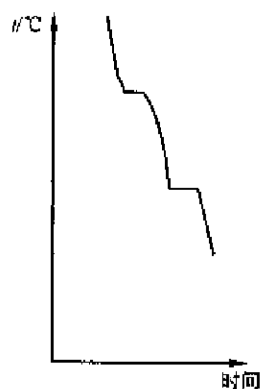




图 3-24　凝聚系统相图　　　　图 3-25　步冷曲线

(2) 题中的冷却(步冷)曲线是相图中 $c$ 线,冷却过程中的相变化如图 3-26。

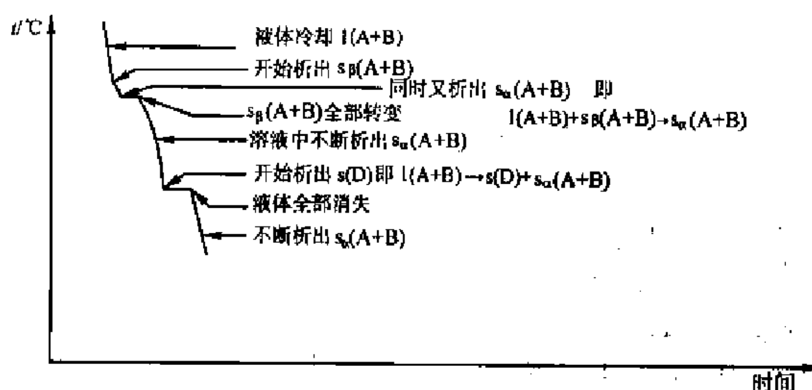



图 3-26　冷却过程相变化

[剖析]　该图可分解为两个基本类型的相图,左半部分为 A、B 二组分固态完全不互溶,生成不相合熔点化合物 D 的相图;右半部分为 A、B(或 D、B)二组分在固态部分互溶系统的相图。

**题 5**　(选自中国科学技术大学 1999 年考研试题,编者对原题稍做规范化处理) 硝基苯和水组成完全不互溶二组分混合液。在 $p^{\ominus}$ 下,其沸腾温度为 99 ℃。已知 99 ℃时水的蒸气压为 97.709 kPa。水与硝基苯的摩尔质量分别为 $M(\text{水})=18.016\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与 $M(\text{硝})=123.11\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$。若将硝基苯进行水蒸气蒸馏,试求馏出物中硝基苯所占质量分数。

[题解]

$$y(\text{水})=\frac{p^{*}(\text{水})}{p}=\frac{97.709}{101.325}=0.9643$$

$$y(\text{硝}) = 1 - y(\text{水}) = 1 - 0.9643 = 0.0357$$

设馏出物的质量为 $m$，其中硝基苯所占质量分数为 $w$(硝)，有

$$\frac{y(\text{水})}{y(\text{硝})} = \frac{m \cdot w(\text{硝})/M(\text{硝})}{m(1 - w(\text{硝}))/M(\text{水})}$$

即

$$\frac{0.0357}{0.9643} = \frac{w(\text{硝})/123.11}{(1 - w(\text{硝}))/18.016}$$

解得

$$w(\text{硝}) = 0.2019$$

[剖析] 水具有与某些有机化合物在液态完全不互溶的性质，利用水蒸气蒸馏来提纯有机化合物，其优点是降低蒸馏温度，防止有机化合物高温分解，同时降低蒸馏温度也节省能量。水蒸气蒸馏在化工生产中有广泛的应用。

**题 6** （选自中国科学技术大学 2000 年考研试题，编者对原题稍做规范化处理）已知 A、B 两组分系统在 $p^\ominus$ 下的相图（$T$-$x$ 图）如图 3-27。

(1) 标出各区(1～6)的相态，水平线 $\overline{EF}$、$\overline{GDH}$ 及垂线 $\overline{CD}$ 上的系统的自由度数是多少？

(2) 画出从 $a$、$b$、$c$ 点冷却的步冷曲线（可在图 3-28 上作）

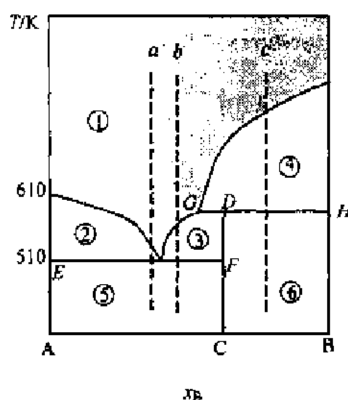



图 3-27 A、B 两组分系统 $p^\ominus$ 下相图

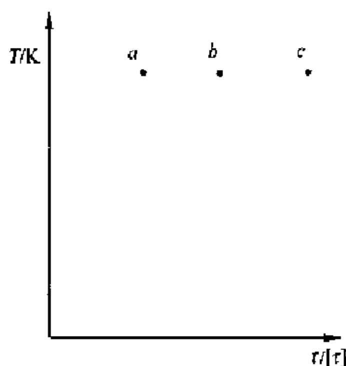



图 3-28（供解题之用）

[题解] (1) 见表 3-13。

表 3-13

| 相区 | 相态 | 相区 | 相态 |
|---|---|---|---|
| ① | l(A+B) | ④ | s(B)+l(A+B) |
| ② | s(A)+l(A+B) | ⑤ | s(A)+s(C) |
| ③ | s(C)+l(A+B) | ⑥ | s(C)+s(B) |

水平线 $\overline{EF}$、$\overline{GDH}$ 系统的自由度数是 0，垂线 $\overline{CD}$ 上的系统的自由度数是 1。

(2) 步冷曲线如图 3-29。

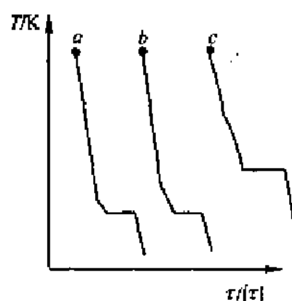



图 3-29 步冷曲线

[剖析] 本题相图为二组分生成不相合熔点化合

物系统的相图，水平线 $\overline{EF}$、$\overline{GDH}$ 为三相平衡线，垂线 $\overline{CD}$ 代表化合物 C。

**题 7**　（选自华南理工大学 1999 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）实验得到镁-硅系统冷却曲线的结果见表 3-14：

**表 3-14**

| $w$(Si)/% | $T$/K 出现折点 | $T$/K 变成平台 |
|---|---|---|
| 0 | — | 924 |
| 3 | — | 911 |
| 20 | 1 273 | 911 |
| 37 | — | 1 375 |
| 45 | 1 343 | 1 223 |
| 57 | — | 1 223 |
| 70 | 1 423 | 1 223 |
| 85 | 1 563 | 1 223 |
| 100 | — | 1 693 |

（1）画出此系统的相图，确定镁-硅之间形成的化合物的化学式。在图中标出各区的稳定相，同时指出三相线并计算各区域和三相线的条件自由度数。已知镁和硅的摩尔质量分别为 24.3、28.1 g · mol$^{-1}$。

（2）将含有 $w$(Si) = 0.90 的溶液 5 kg 冷却到刚要接近 1 223 K 时，溶液的组成如何？可得到纯硅多少？

［题解］（1）可从冷却曲线的转折点的开始温度，判断开始相变温度。根据题目所给数据，很容易画出 Mg-Si 系统的相图如图 3-30。其中，镁-硅之间形成的化合物中 $w$(Si) = 0.37，可算出原子数之比为

$$\text{Mg} : \text{Si} = \frac{63}{24.3} : \frac{37}{28.1} = 1.97 : 1 \approx 2 : 1$$

故化合物的化学式为 $Mg_2Si$（在图中用 C 表示）。

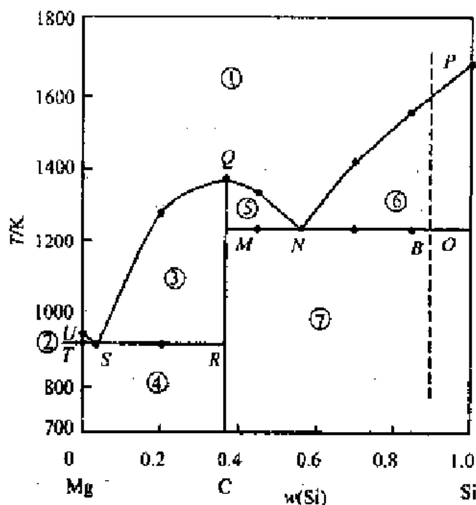


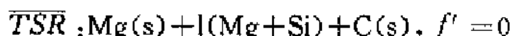
图 3-30

各区域的相态及条件自由度数如表 3-15 所示。

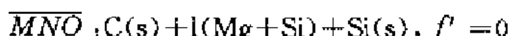
**表 3-15**

| 相区 | 相　态 | $f'$ |
|---|---|---|
| ① | l(Mg+Si) | 2 |
| ② | s(Mg)+l(Mg+Si) | 1 |
| ③ | s(C)+l(Mg+Si) | 1 |
| ④ | s(Mg)+s(C) | 1 |
| ⑤ | s(C)+l(Mg+Si) | 1 |
| ⑥ | s(Si)+l(Mg+Si) | 1 |
| ⑦ | s(C)+s(Si) | 1 |

三相线



$\overline{TSR}$：Mg(s)+l(Mg+Si)+C(s)，$f'=0$



$\overline{MNO}$：C(s)+l(Mg+Si)+Si(s)，$f'=0$

(2) $w$(Si)=0.90 的溶液 5 kg 冷却到刚要接近 1 223 K 时，溶液相含硅 $w$(Si)=0.57，固相为纯硅。设液相的质量为 $m_l$，固相的质量为 $m_s$，根据杠杆规则

$$m_s \times \overline{OB} = m_l \times \overline{BN} \qquad 即\ m_s \times \overline{OB} = (m - m_s) \times \overline{BN}$$

所以固相 Si 的质量为

$$m_s = m \times (BN/ON) = 5\ \text{kg} \times [(0.90-0.57)/(1-0.57)] = 3.84\ \text{kg}$$

液相的质量为 $m_l = m - m_s = 5\ \text{kg} - 3.84\ \text{kg} = 1.16\ \text{kg}$；

其中硅的质量为 $m_{Si,l} = m_l \times 0.57 = 0.66\ \text{kg}$；

镁的质量为 $m_{Mg,l} = m_l \times (1-0.57) = 0.50\ \text{kg}$。

[剖析] 本题相图为二组分生成相合熔点化合物系统的相图，读图时可将其分解成两个二组分固态完全不互溶且有最低共熔点的相图。

**题 8** （选自华南理工大学 2000 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）对 MnO-$Fe_2O_3$ 二组分系统，已知 MnO 和 $Fe_2O_3$ 的熔点分别为 1 785 ℃和 1 370 ℃；在 1 430 ℃时，含有 $w(Fe_2O_3)=0.40$ 和 $w(Fe_2O_3)=0.70$ 两固溶体间发生转熔变化，与其平衡的液相组成为 $w(Fe_2O_3)=0.85$；在 1 200 ℃，两个固溶体的组成为 $w(Fe_2O_3)=0.36$ 和 $w(Fe_2O_3)=0.74$。

(1) 试绘制出该系统的相图；

(2) 指出各区域和三相线对应的相态和条件自由度数；

(3) 当一含 $w(Fe_2O_3)=0.74$ 的二组分系统，由 1 650 ℃缓慢冷至 1 100 ℃时，作出冷却曲线，简述其相态的变化。

(4) 当一含 $w(Fe_2O_3)=0.74$ 的二组分系统，由 1 650 ℃缓慢冷至无限接近 1 430 ℃时，试分析此时各相的组成和质量。假设系统的总质量为 1 kg。

[题解] (1) 系统相图如图 3-31(a)；

(2) 各区域的相态及条件自由度数如表 3-16 所示：

**表 3-16**

| 相区 | 相态 | 条件自由度数 $f'$ |
|---|---|---|
| ① | l(MnO+$Fe_2O_3$) | 2 |
| ② | $s_\alpha$(MnO+$Fe_2O_3$) | 2 |
| ③ | $s_\alpha$(MnO+$Fe_2O_3$)+l(MnO+$Fe_2O_3$) | 1 |
| ④ | $s_\beta$(MnO+$Fe_2O_3$) | 2 |
| ⑤ | $s_\beta$(MnO+$Fe_2O_3$)+l(MnO+$Fe_2O_3$) | 1 |
| ⑥ | $s_\alpha$(MnO+$Fe_2O_3$)+$s_\beta$(MnO+$Fe_2O_3$) | 1 |

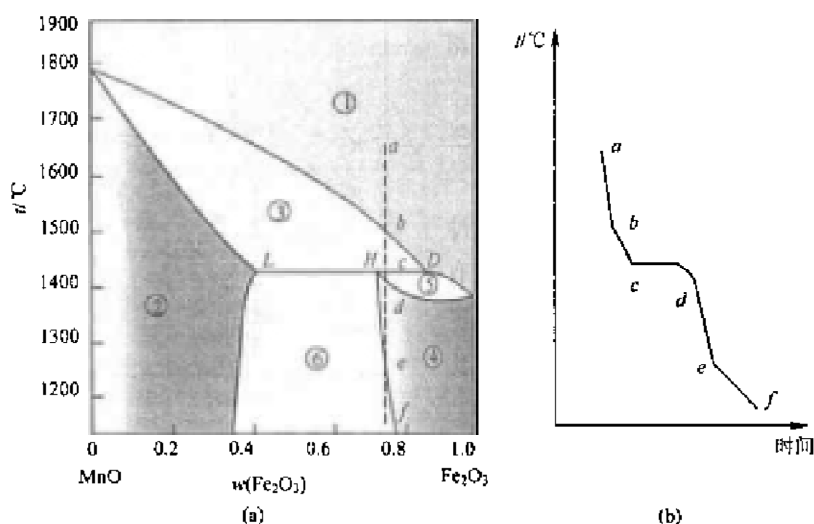



图 3-31 MgO-$Fe_2O_3$

三相线 $\overline{LHD}$：$s_\alpha(MnO+Fe_2O_3)+s_\beta(MnO+Fe_2O_3)+l(MnO+Fe_2O_3)$，$f'=0$

(3) 步冷曲线如图 3-31(b)。由相图可看出相态变化如下：

1 650 ℃ $\xrightarrow{\text{溶液}}$ 1 508 ℃(溶液 + 固溶体 α) $\xrightarrow{\text{两相平衡}}$ 1 430 ℃(固溶体 α + 溶液 + 固溶体 β) $\xrightarrow{\text{溶液 + 固溶体}\beta}$ 1 410 ℃(溶液 + 固溶体 β) $\xrightarrow{\text{固溶体}\beta}$ 1 290 ℃ $\xrightarrow{\text{固溶体}\alpha\text{ + 固溶体}\beta}$ 1 100 ℃(固溶体 α + 固溶体 β)

(4) 当一含 $w(Fe_2O_3)=0.74$ 的 $Fe_2O_3$ 的二组分系统，由 1 650 ℃缓慢冷至无限接近 1 430 ℃，存在固溶体 $s_\alpha(A+B)$ 和溶液两相，其组成分别接近 $w(Fe_2O_3)=0.40$ 和 $w(Fe_2O_3)=0.85$，设其质量分别为 $m_s$、$m_l$，根据杠杆规则，则有

$$m_s \times \overline{LH} = m_l \times \overline{HD}$$

即 $$m_s \times (0.74 - 0.40) = m_l \times (0.85 - 0.74)$$

可得 $$m_s = 1\ \text{kg} \times 0.11/0.45 = 0.24\ \text{kg}$$

$$m_l = 1\ \text{kg} - m_s = 1\ \text{kg} - 0.24\ \text{kg} = 0.76\ \text{kg}$$

其中固溶体含　$Fe_2O_3$：$m_s \times 0.40 = 0.24\ \text{kg} \times 0.40 = 0.096\ \text{kg}$

MnO：0.24 kg − 0.096 kg = 0.14 kg

其中溶液含　$Fe_2O_3$：$m_l \times 0.85 = 0.76\ \text{kg} \times 0.85 = 0.65\ \text{kg}$

MnO：0.76 kg − 0.65 kg = 0.11 kg

［剖析］ 本题相图属于二组分固态部分互溶，液态完全互溶系统的具有转变温度的类型。

**题 9** （选自清华大学 1999 年考研试题）101 325 Pa 下 A-B 的固-液相图（$T$-$x$）如图 3-32。

（1）请填出相图中各相区（包括三相线）所代表的相态；

（2）将 100 mol 的熔融物自 $a$ 点冷却，请画出步冷曲线并在曲线的所有转折点处标明相应的系统点。当温度降至 $T_1$ 时系统的相态如何，并计算此时各相中所含的物质的量。

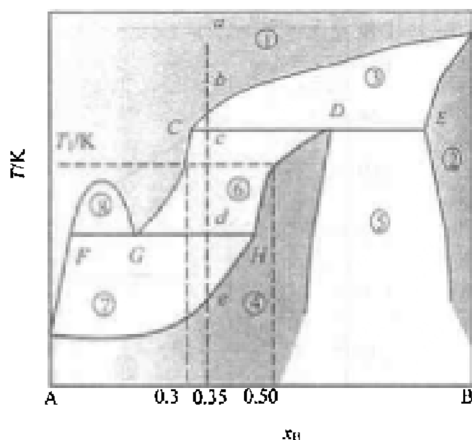



图 3-32　A-B 固-液相图

［题解］（1）相图中各相区（包括三相线）所代表的相态如表 3-17 所示：

**表 3-17**

| 相区 | 相态 | 相区 | 相态 |
|---|---|---|---|
| ① | $l(A+B)$ | ⑥ | $s_\alpha(A+B)+l(A+B)$ |
| ② | $s_\beta(A+B)$ | ⑦ | $s_\alpha(A+B)+l(A+B)$ |
| ③ | $s_\beta(A+B)+l(A+B)$ | ⑧ | $l_1(A+B)+l_2(A+B)$ |
| ④ | $s_\alpha(A+B)$ | $\overline{CDE}$ 三相线 | $s_\alpha(A+B)+l(A+B)+s_\beta(A+B)$ |
| ⑤ | $s_\alpha(A+B)+s_\beta(A+B)$ | $\overline{FGH}$ 三相线 | $s_\alpha(A+B)+l_1(A+B)+l_2(A+B)$ |

（2）步冷曲线如图 3-33 所示：

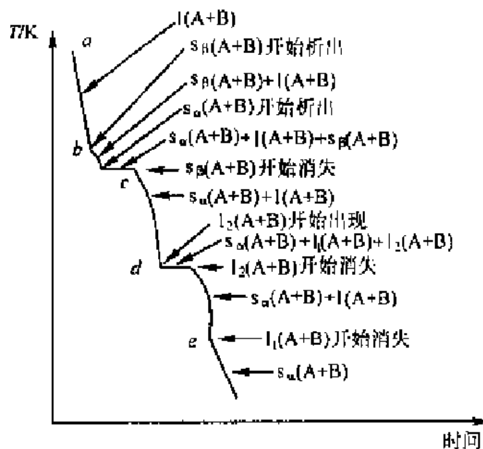



图 3-33　步冷曲线

当温度降至 $T_1$ 时系统的相态为 $s_\alpha(A+B)$，固溶体与溶液 $l(A+B)$ 两相平衡。根据杠杆规则有

$$\frac{n[s_\alpha(A+B)]}{n[l(A+B)]}=\frac{0.35-0.30}{0.50-0.35} \tag{a}$$

$$n[s_\alpha(A+B)]+n[l(A+B)]=100\ \text{mol} \tag{b}$$

联立(a)、(b)两式解得

$$n[s_\alpha(A+B)]=25\ \text{mol}$$

$$n[l(A+B)]=75\ \text{mol}$$

［剖析］　本题相图较为复杂，属于 A、B 二组分在液态部分互溶，在固态亦为部分互溶系统的相图。

**题 10** （选自哈尔滨工业大学 1999 年考研试题）A-B 二组分凝聚系统相图如图 3-34 所示。写出各相区的稳定相，各三相线上的相平衡关系，分别画出 $a$、$b$、$c$ 各点的步冷曲线形状，并标出冷却过程的相变化情况。

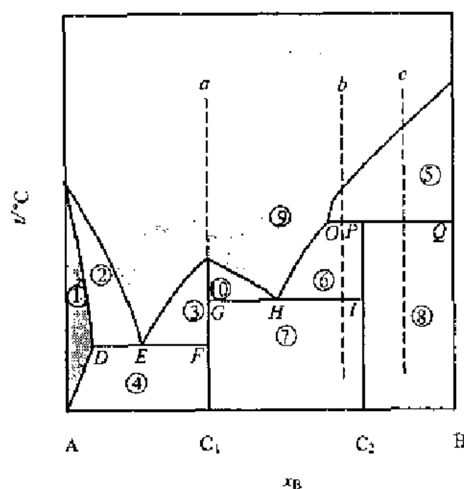



图 3-34

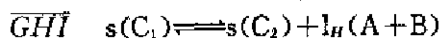
［题解］ 相图中各相区的稳定相如表 3-18 所示：

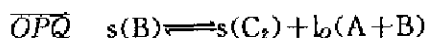
表 3-18

| 相区 | 相态 | 相区 | 相态 | 相区 | 相态 |
|---|---|---|---|---|---|
| ① | s(A+B) | ⑤ | l(A+B)+s(B) | ⑨ | l(A+B) |
| ② | l(A+B)+s(A+B) | ⑥ | $s(C_2)$+l(A+B) | ⑩ | $s(C_1)$+l(A+B) |
| ③ | $s(C_1)$+l(A+B) | ⑦ | $s(C_1)+s(C_2)$ | | |
| ④ | s(A+B)+$s(C_1)$ | ⑧ | $s(C_2)$+s(B) | | |

三相线上的相平衡关系为


$\overline{DEF}$　$s(C_1) \rightleftharpoons s(A+B)+l_E(A+B)$


$\overline{GHI}$　$s(C_1) \rightleftharpoons s(C_2)+l_H(A+B)$


$\overline{OPQ}$　$s(B) \rightleftharpoons s(C_2)+l_O(A+B)$

$a$、$b$、$c$ 三点步冷曲线见图 3-35。

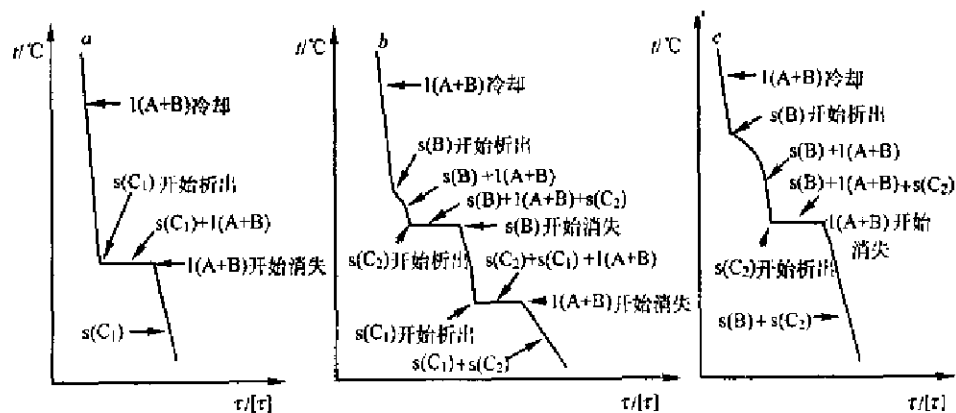



图 3-35　$a$、$b$、$c$ 三点步冷曲线

［剖析］ 本题相图中的两个化合物一个是相合熔点化合物($C_1$)，一个是不相合熔点化合物($C_2$)，相图最左部分为二组分 A、B(或 A、$C_1$)在固态部分互溶。

## 综合练习题

**一、是非题**

**下述各题中的说法是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错的画"×"：**

1. 相是指系统处于平衡时，系统中物理性质及化学性质都均匀的部分。(　　)

2. 依据相律，纯液体在一定温度下，蒸气压应该是定值。(　　)

3. 依据相律，恒沸混合物的沸点不随外压的改变而改变。(　　)

4. 双组分相图中恒沸混合物的组成随外压力的不同而不同。(　　)

5. 不可能用简单精馏的方法将二组分恒沸混合物分离为两个纯组分。(　　)

6. 二组分的理想液态混合物的蒸气总压力介于二纯组分的蒸气压之间。(　　)

**二、选择题**

**选择正确答案的编号，填在各题题后的括号内：**

1. (**选自南开大学 2000 年考研试题**)某一水溶液共有 $S$ 种溶质，相互之间无化学反应。若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开，当达到渗透平衡时，水面上的外压是 $p_w$，溶液面上的外压是 $p_s$，则该系统的自由度数为(　　)。

(A) $f = S$　(B) $f = S + 1$　(C) $f = S + 2$　(D) $f = S + 3$。

2. $NH_4HS(s)$和任意量的 $NH_3(g)$及 $H_2S(g)$达平衡时有(　　)。

(A) $C = 2, \phi = 2, f = 2$　(B) $C = 1, \phi = 2, f = 1$

(C) $C = 1, \phi = 3, f = 2$　(D) $C = 1, \phi = 2, f = 3$

3. 若 A(l)与 B(l)可形成理想液态混合物，温度 $T$ 时，纯 A 及纯 B 的饱和蒸气压 $p_B^* > p_A^*$，则当混合物的组成为 $0 < x_B < 1$ 时，则在其蒸气压-组成图上可看出蒸气总压 $p$ 与 $p_A^*$、$p_B^*$ 的相对大小为(　　)。

(A) $p > p_B^*$　(B) $p < p_A^*$　(C) $p_B^* < p < p_A^*$

4. (**选自南开大学 1999 年考研试题**)对于恒沸混合物，下列说法中错误的是(　　)。

(A) 不具有确定组成　(B) 平衡时气相组成和液相组成相同

(C) 其沸点随外压的变化而变化　(D) 与化合物一样具有确定组成

5. 已知硫可以有单斜硫、斜方硫、液态硫和气态硫四种存在状态。硫的这四

种状态(　　)稳定共存。

(A) 能够　　(B) 不能够　　(C) 不一定

6. 二组分合金处于低共熔温度时系统的条件自由度数 $f'$ 为(　　)。

(A) 0　　(B) 1　　(C) 2　　(D) 3

7. A(l)与 B(l)可形成理想液态混合物,若在一定温度下,纯 A、纯 B 的饱和蒸气压 $p_A^* > p_B^*$,则在该二组分的蒸气压组成图上的气、液两相平衡区,呈平衡的气、液两相的组成必有(　　)。

(A) $y_B > x_B$　　(B) $y_B < x_B$　　(C) $y_B = x_B$

8. 在 101 325 Pa 的压力下,$I_2$ 在液态水和 $CCl_4$ 中达到分配平衡(无固态碘存在)则该系统的条件自由度数为(　　)。

(A) $f' = 1$　　(B) $f' = 2$　　(C) $f' = 0$　　(D) $f' = 3$

9. 硫酸与水可形成 $H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$、$H_2SO_4 \cdot 2H_2O(s)$、$H_2SO_4 \cdot 4H_2O(s)$三种水合物,问在 101 325 Pa 的压力下,能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种?(　　)。

(A) 3 种　　(B) 2 种

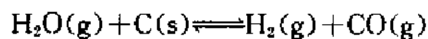
(C) 1 种　　(D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存

10. 将固体 $NH_4HCO_3(s)$放入真空容器中,恒温到 400 K,$NH_4HCO_3(s)$按下式分解并达到平衡:$NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$系统的组分数 $C$ 和自由度数 $f$ 为(　　)。

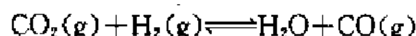
(A) $C = 2, f = 2$　　(B) $C = 2, f = 1$

(C) $C = 1, f = 0$　　(D) $C = 3, f = 2$

11. 某系统存在 $C(s)$、$H_2O(g)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$、$H_2(g)$五种物质,相互建立了下述三个平衡:



$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$



$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O + CO(g)$



$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$

则该系统的独立组分数 $C$ 为(　　)。

(A) 3　　(B) 2　　(C) 1　　(D) 4

12. 已知 A、B 两液体可组成无最高或最低恒沸点的液态完全互溶的系统,则将某一组成的溶液蒸馏可以获得(　　)。

(A) 一个纯组分和一个恒沸混合物

(B) 两个恒沸混合物　　(C) 两个纯组分

13. 已知 A 和 B 二组分可形成具有最低恒沸点的液态完全互溶的系统,其

$t$-$x(y)$ 如图 3-36 所示。若把 $x_B=0.4$ 的溶液进行精馏时，在塔顶得到的是（　　）。

(A) 纯 A(l)　　(B) 纯 B(l)

(C) 最低恒沸混合物

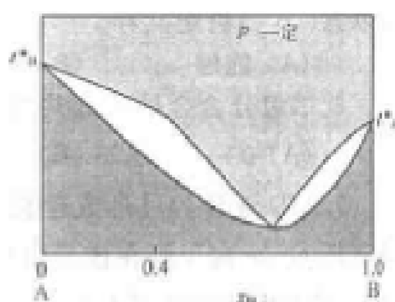


图 3-36　$t$-$x(y)$ 图

14. 已知纯液体 A 和 B，其沸点分别为 $t_A^*=116$ ℃，$t_B^*=80$ ℃，A 和 B 可以形成双组分理想液态混合物，将某一定组成的该液态混合物进行精馏（完全分离）时，则（　　）。

(A) 在塔顶得到纯 B　　(B) 在塔底得到纯 B

(C) 在塔中间得到纯 B

15. 组分 A（高沸点）与组分 B（低沸点）形成完全互溶的二组分系统，在一定温度下，向纯 B 中加入少量的 A，系统蒸气压力增大，则此系统为（　　）。

(A) 有最高恒沸点的系统　　(B) 不具有恒沸点的系统

(C) 具有最低恒沸点的系统

16. 在 $p^\ominus$ 下，用水蒸气蒸馏法提纯某不溶于水的有机物时，系统的沸点（　　）。

(A) 必低于 373.2 K　　(B) 必高于 373.2 K

(C) 取决于水与有机物的相对数量

(D) 取决于有机物相对分子质量的大小

17. 已知 A 和 B 可构成固熔体，在组分 A 中，若加入组分 B 可使固熔体的熔点提高，则组分 B 在此固熔体中的含量必（　　）组分 B 在液相中的含量。

(A) 大于　　(B) 小于　　(C) 等于　　(D) 不能确定

18. 今有 A(s)-B(s)-C(s) 三组分相图（图 3-37），图中三相平衡区为（　　）。

(A) $AFE$　　(B) $CFED$　　(C) $AEB$

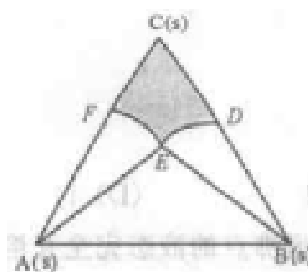



图 3-37　A(s)-B(s)-C(s) 相图

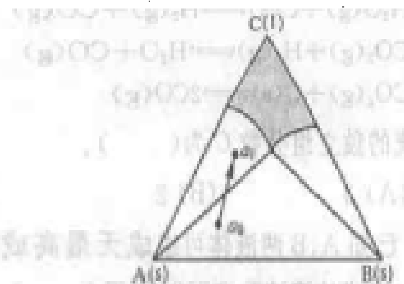



图 3-38　$NaNO_3$(A)-$KNO_3$(B)-$H_2O$(C,l) 相图

19. $NaNO_3$(A)-$KNO_3$(B)-$H_2O$(C,l) 三组分系统相图如图 3-38，今有系统点 $a_0$，向系统中加入水，使系统点变为 $a_1$（如图 3-38）。则在 $a_1$ 状态下，可以从系统中

分离出纯物质是(　　)。

(A) C(l)　　(B) B(s)　　(C) A(s)

**三、填空题**

**将正确的答案填在题中画有“______”处或表格中：**

1. 对三组分相图，最多相数为______；最大的自由度数为______；它们分别是______等强度变量。

2. 在抽空的容器中放入 $NH_4HCO_3(s)$，发生反应 $NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$ 且达到平衡，则这个系统的组分数(独立)＝______；自由度数＝______。

3. (**选自清华大学 1999 年考研试题**) $AlCl_3$ 溶于水后水解并有 $Al(OH)_3$ 沉淀生成。此系统的组分数为______，自由度数为______。

4. 将 $CaCO_3(s)$、$CaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 以任意比例混合，放入一密闭容器中，一定温度下建立化学平衡，则系统的组分数 $C$ ＝______；相数 $\phi$ ＝______；条件自由度数 $f'$ ＝______。

5. 将 $Ag_2O(s)$ 放在一个抽空的容器内，使之分解得到 $Ag(s)$ 和 $O_2(g)$ 并达到平衡，则此系统的组分数(独立)＝______；自由度数＝______。

6. $CH_4(g)$ 与 $H_2O(g)$ 反应，部分转化为 $CO(g)$ 和 $CO_2(g)$ 及 $H_2(g)$，并达平衡，则系统的 $S$ ＝______；$R$ ＝______；$R'$ ＝______；$C$ ＝______；$\phi$ ＝______；$f$ ＝______。

7. 将一定量 $NaCl(s)$ 溶入水中形成不饱和溶液，假设 $NaCl$ 完全电离，$H_2O(l)$ 可建立电离平衡，离子无水合反应，则系统的 $S$ ＝______；$R$ ＝______；$R'$ ＝______；$C$ ＝______；$\phi$ ＝______；$f$ ＝______。

8. 已知 $NaHCO_3(s)$ 热分解反应为



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

今将 $NaHCO_3$、$Na_2CO_3(s)$、$CO_2(g)$ 和 $H_2O(g)$ 按任意比例混合，放入一个密闭容器中，当反应建立平衡时系统的 $R'$ ＝______；$C$ ＝______；$\phi$ ＝______；$f$ ＝______。

9. 450 ℃时，将 $NH_3(g)$ 与 $N_2(g)$ 混合，由于 $NH_3(g)$ 的分解，最终得到 $NH_3(g)$、$N_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 平衡共存的系统，求该系统的组分数 $C$ ＝______；相数 $\phi$ ＝______；条件自由度数 $f'$ ＝______。

10. $Na_2CO_3(s)$ 与 $H_2O(l)$ 可生成水合物 $Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$、$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$、$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$，则 30 ℃时，与 $Na_2CO_3$ 水溶液、冰平衡共存的水合物最多可有______种。

11. 下列化学反应，同时共存并到达平衡(温度在 900～1 200 K)：



$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$



$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$



$H_2O(g) + CO(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2(g)$

问该系统的自由度数为______。

12. $CaCO_3(s)$、$BaCO_3(s)$、$CaO(s)$、$BaO(s)$和$CO_2(g)$构成一个多相平衡系统，这个系统的组分数(独立)为______；自由度数为______。

13. $FeCl_3$和$H_2O$形成四种水合物：$FeCl_3 \cdot 6H_2O(s)$、$2FeCl_3 \cdot 3H_2O(s)$、$2FeCl_3 \cdot 5H_2O(s)$、$FeCl_3 \cdot 2H_2O(s)$，这个系统的组分数(独立)是______；在定压下最多有______相平衡共存。

14. 一个达到平衡的系统中有$ZnO(s)$、$Zn(g)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$、$C(s)$五种物质，则该系统的组分数(独立)为______，自由度数为______。

15. 理想液态混合物定温$p$-$x_B(y_B)$相图最显著的特征是液相线为______。

16. 一般有机物可以用水蒸气蒸馏法提纯，当有机物的______和______越大时，提纯一定质量有机物需用的水蒸气量越少，燃料越节省。

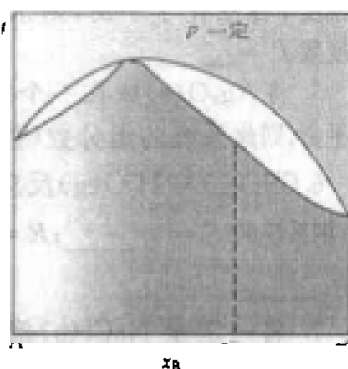



图 3-39 A-B最高恒沸点相图

17. 图 3-39 为两组分具有最高恒沸点的相图，若有组成为$x_0$的溶液，经过精馏，则在塔顶得到______，塔底得到______。

18. 完全互溶的A、B二组分溶液，在$x_B = 0.6$处，平衡蒸气压有最高值，那么组成$x_B = 0.4$的溶液在气-液平衡时，$y_B(g)$、$x_B(l)$、$x_{B,总}$的大小顺序为______。将$x_B = 0.4$的溶液进行精馏，塔顶将得到______。

19. 定压下A和B形成具有最低恒沸点的系统，最低恒沸点的组成为$x_B = 0.475$。若进料组成为$x_B = 0.800$的系统，在具有足够塔板数的精馏塔中精馏，则塔顶得______，塔底得到______。

20. 35 ℃时，纯$CH_3COCH_3$的饱和蒸气压力为43.06 kPa。$CH_3COCH_3$与$CHCl_3$组成溶液，当$CHCl_3$的摩尔分数为0.30时，溶液上$CH_3COCH_3$的蒸气分压力为2 677 kPa，则该溶液对$CH_3COCH_3$为______偏差。(选择正、负)

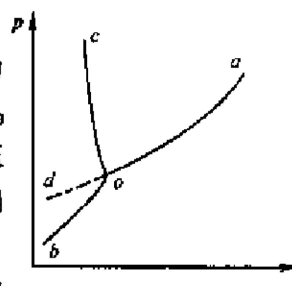



图 3-40 水的相图

21. 图 3-40 是水的相图。(1) $oa$是______平衡曲线；$ob$是______平衡曲线；$oc$是______平衡曲线。(2) $o$

点称为______点；$oa$ 线中止于 $a$ 点，$a$ 点称为______点。(3) 处于 $d$ 点的水称为______水，它的水蒸气达到的平衡称为______平衡。

22. 丙三醇(A)-间甲苯胺(B)可形成部分互溶二组分系统，相图如图 3-41 所示：

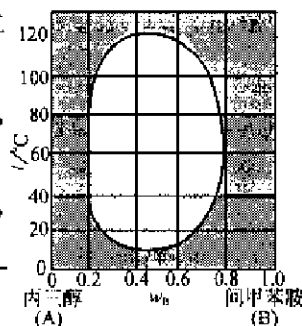


图 3-41 A-B 相图

将 30 g 丙三醇和 70 g 间甲苯胺在 20 ℃时混合，系统为______相；

把上述混合液加热至 60 ℃，可建立______相平衡，各相组成分别为______和______；各相质量分别为______和______；

将系统温度继续升至 120 ℃，系统又为______相，相组成为______

23. 乙烯腈(A)-水(B)-乙醚(C)在某温度 $T$ 时的三组分液态部分互溶系统相图如图 3-42 所示。则该相图中有______个二相区。

24. 图 3-43 为 A、B、C 三组分系统相图的等边三角形表示法。请写出图中系统点 $D$ 所代表的系统组成(以摩尔分数表示)：$x_A=$ ______；$x_B=$ ______；$x_C=$ ______。

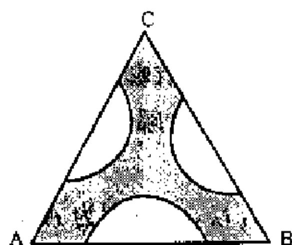


图 3-42 三组分相图

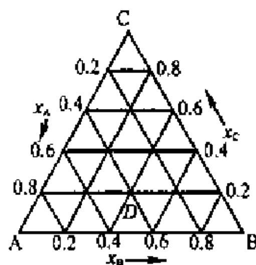


图 3-43 A、B、C 三组分相图

## 四、读(或作)图题

1. A 和 B 两种物质的混合物在 101 325 Pa 下沸点-组成图如图 3-44，若将1 mol A和 4 mol B 混合，在 101 325 Pa 下先后加热到 $t_1=200$ ℃，$t_2=400$ ℃，$t_3=600$ ℃，根据沸点-组成图回答下列问题：

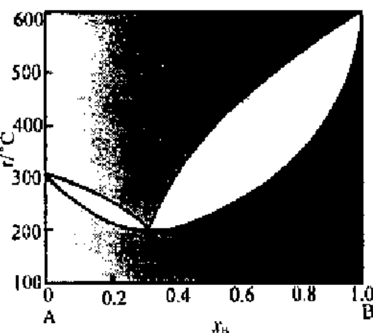


图 3-44 沸点-组成图

(1) 什么温度下是两相平衡？哪两相平衡？各平衡相的组成是多少？各相的量是多少(mol)？

(2) 上述 3 个温度中，什么温度下平衡系统是单相？是什么相？

2. A 和 B 两种液体完全互溶，A 和 B 的正常沸点分别为 60 ℃和 70 ℃。将 6 mol A 和 4 mol B 混合物在 101 325 Pa 下加热到 80 ℃产生第一个气泡，其组成为 $y_B=0.1$；继续加热到 100 ℃时，剩下一滴液体，其组成为 $x_B=0.6$；将 1 mol A 和 4 mol B 混合物在 101 325 Pa 下加热到 90 ℃产生第一个气泡，其组成 $y_B=0.9$；继续加热到 102 ℃，剩下最后一滴液体，其组成 $x_B=0.7$。

(1) 画出上述系统的 $t$-$x_B(y_B)$ 图；

(2) 80 ℃时，将 4 mol A 和 1 mol B 混合，计算平衡相中各有多少摩尔 A 及 B；

(3) 计算 80 ℃时(2)中平衡液相中 B 的活度因子及活度(以纯 B 为标准态)，已知 B 在正常沸点下的摩尔汽化焓 $\Delta_{vap}H_m=30\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

3. A、B 二组分液态部分互溶系统的气-液平衡相图如图 3-45：

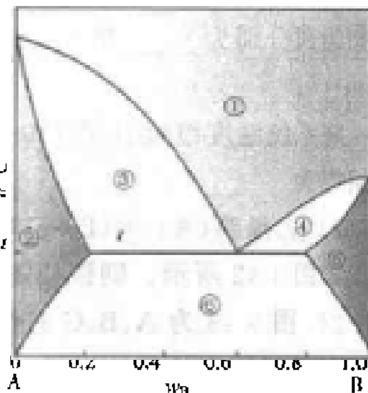



图 3-45 气-液平衡相图

(1) 标明各区域中的稳定相；

(2) 将 14.4 kg 纯 A 液体和 9.6 kg 纯 B 液体混合后加热，当温度 $t$ 无限接近 $t_1(t=t_1-dt)$ 时，有哪几个相平衡共存？各相的质量是多少？当温度 $t$ 刚刚离开 $t_1(t=t_1+dt)$ 时有哪几个相平衡共存？各相的质量各是多少？

4. 图 3-46 为 A、B 二组分凝聚系统平衡相图，$t_A^*$、$t_B^*$ 分别为 A、B 的熔点。

(1) 请根据所给相图列表填写①至⑥各相区的相数、相的聚集态及成分、条件自由度数；

(2) 系统点 $a_0$ 降温经过 $a_1$、$a_2$、$a_3$、$a_4$，写出在 $a_1$、$a_2$、$a_3$ 和 $a_4$ 点系统相态发生的变化。

5. 图 3-47 为 A、B 二组分气、液平衡系统相图，横坐标为 B 的质量分数。

(1) 写出图中①、②、③、④、⑤、⑥各区的相态及成分；

(2) 10.8 kg 纯 A 液体与 7.2 kg 纯 B 液体混合物加热，当温度无限接近 $t_1(t=t_1-dt)$ 时，有哪几个相平衡共存？各相质量是多少？

(3) 当温度刚刚离开 $t_1(t=t_1+dt)$ 时，又有哪几个相平衡共存？各相质量是多少？

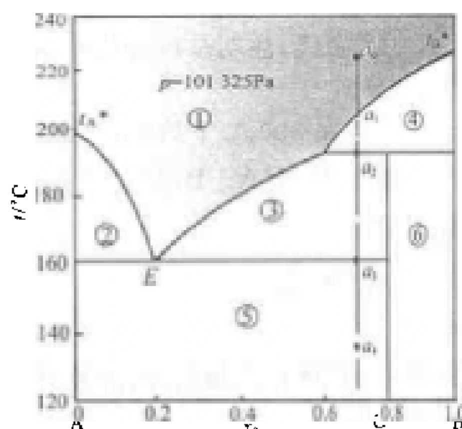



图 3-46　二组分凝聚系统相图

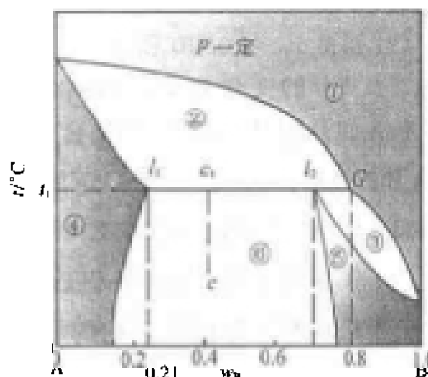



图 3-47　二组分气、液平衡相图

6. 由 Sb-Cd 的冷却曲线得到表 3-19 所列数据：

**表 3-19**

| $w$(Cd)/% | 转折温度 $t$/℃ | 停顿温度 $t$/℃ | $w$(Cd)/% | 转折温度 $t$/℃ | 停顿温度 $t$/℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 无 | 360 | 58.3 | 无 | 439 |
| 20 | 550 | 410 | 70 | 400 | 295 |
| 30 | 450 | 410 | 93 | 无 | 295 |
| 40 | 无 | 410 | 100 | 无 | 321 |
| 50 | 419 | 410 | | | |

(1) 作 Sb-Cd 系统熔点-组成图，并标明各区域可能存在的相态成分及条件自由度数；

(2) 给出生成的化合物的组成。(已知 Sb 与 Cd 的摩尔质量为 121.76 $g \cdot mol^{-1}$与 112.41 $g \cdot mol^{-1}$)。

7. 熔点分别为 6 ℃和 65 ℃的 A、B 两组分系统有一个最低共熔点 1 ℃，最低共熔物的组成为 $x_B=0.20$；不相合熔点化合物 $AB_2$ 在 30 ℃分解为固体 B 和溶液 l(A+B)。

(1) 画出 A、B 二组分系统的相图，并标明所有相区的相态及成分；

(2) 分别画出含 $x_B=0.60$ 及 $x_B=0.80$ 系统的两条冷却曲线，标明冷却曲线的转折点处相态及成分的变化情况。

8. 金属 A、B 形成化合物 $AB_3$、$A_2B_3$，固体 A、B、$AB_3$、$A_2B_3$ 彼此不互溶，但在液态下能完全互溶。A、B 的正常熔点分别为 600、1 100 ℃。化合物 $A_2B_3$ 的熔点为 900 ℃，并与 A 形成低共熔点为 450 ℃，化合物 $AB_3$ 在 800 ℃下分解成化合物 $A_2B_3$ 和溶液，$AB_3$ 与 B 形成的低共熔点为 650 ℃。

(1) 根据上述数据画出 A、B 系统的熔点-组成图，并指出图中各区存在的相

态及成分。

(2) 画出 $x_A = 0.90$ 和 $x_A = 0.30$ 熔化液的步冷曲线，注明步冷曲线转折点处相态及成分的变化和步冷曲线各段的相态及成分。

9. A 和 B 生成两种固体化合物 $A_2B$ 和 $AB_2$，$A_2B$ 在 800 ℃下熔融成为组成是 $A_2B$ 的液相，$AB_2$ 在 700 ℃熔融，成为固相 B 和液熔体 l(A+B)相，A 的熔点是 500 ℃，B 的熔点是 1 000 ℃，A 和 B 不生成固熔体。

(1) 作 A、B 系统的熔点-组成图(最低共熔点为估计值)。

(2) 标明图中各相区存在的相态及成分。

(3) 作 $x_B = 0.7$ 的熔体从 1 100 ℃冷却到 400 ℃时的冷却曲线，并且在曲线上注明转折点处相态的变化及曲线各段的相态及成分。

10. 某凝聚系统相图如图 3-48：

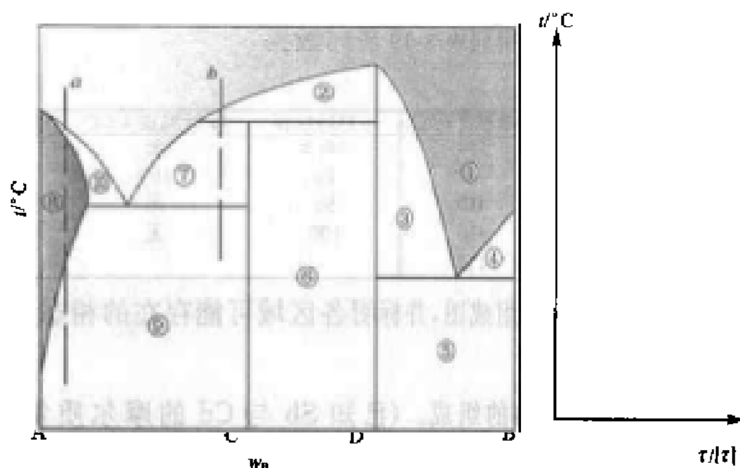



图 3-48 凝聚系统相图

(1) 指出图中有几种化合物生成？分别注明它们是相合熔点化合物或不相合熔点化合物；

(2) 注明图中各区的相态及成分；

(3) 在相图右边画出 $a$、$b$ 两组成的步冷曲线，并说明冷却过程中的相态及成分的变化。

11. A、B 二组分凝聚系统相图如图 3-49，图中 C、D 为 A、B 所形成的化合物，组成 $w_B$ 分别为 0.52 及 0.69，A、B 的摩尔质量分别为 108 g · mol$^{-1}$ 和 119 g · mol$^{-1}$：

(1) 标出①、②、③、④、⑤各区的相态及成分；

(2) 确定在 C、D 点形成化合物的分子式；

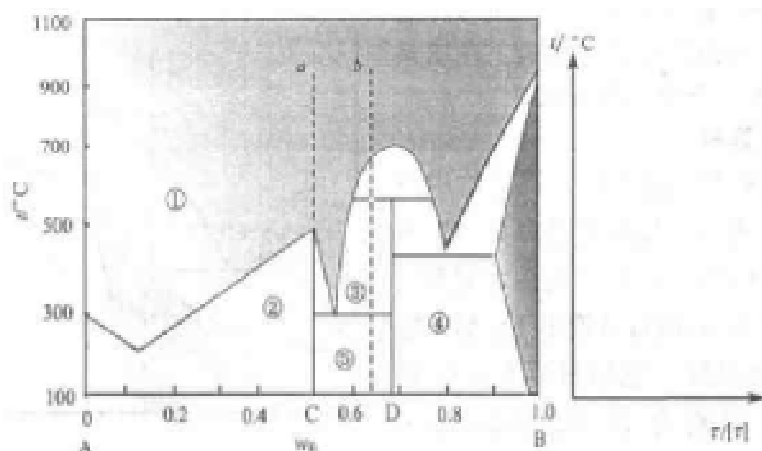



图 3-49　A、B 凝聚系统相图　　　图 3-50　温度-时间坐标

(3) 作 $a$、$b$ 组成点的步冷曲线并标出自由度数及相变化;(在图 3-50 上相应位置)

(4) 将 1 kg $w_A = 0.60$ 的熔融体冷却,可得何种纯固体物质? 计算最大值,反应控制在什么温度?

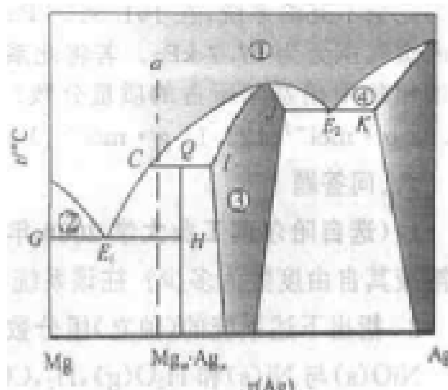



图 3-51　Mg-Ag 系统温度-组成图

12. 已知在 101 325 Pa 下,Mg-Ag 系统的温度组成图如图 3-51。

(1) 列表说明①、②、③、④相区存在的相态及成分;

(2) 分析水平线上的相平衡状态并指明 $f' = ?$

(3) 绘出 $a$ 点冷却到室温的步冷曲线,并在曲线的转折点处及各线段部位注明系统的相态及成分的变化情况。

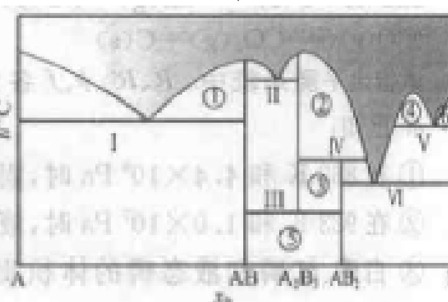



图 3-52　A-B 系统熔点-组成图

13. 列表标明相图 3-52 A-B 系统的熔点-组成图中 6 个相区的相态及成分,并写出 I ～ VI 所有水平线上的相平衡反应。

14. A、B 二组分凝聚系统相图如图 3-53 所示:

(1) 列表标明图中各相区的相态及成分;

(2) 绘出样品 $a$ 冷却至 $a'$ 的步冷曲线，并在曲线的转折处及各段上注明系统的相态及成分的变化情况。

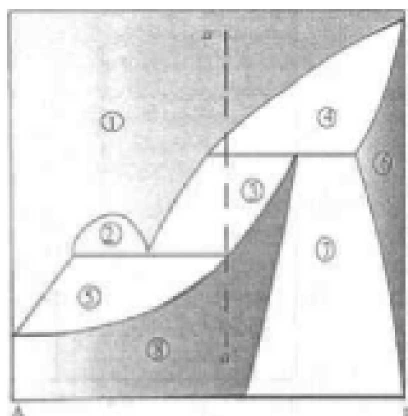


图 3-53　二组分凝聚系统相图

五、计算题

1. 用水蒸气蒸馏法从混合物中分离氯苯，水蒸气蒸馏的沸点为 90 ℃，压力为 97.78 kPa，在 90 ℃时纯水的蒸气压为69.91 kPa，问每蒸馏出 1 g 氯苯需消耗多少水蒸气？(已知 $H_2O$、$C_6H_5Cl$ 的摩尔质量分别为 18.02、112.6 g · $mol^{-1}$)。

2. 由硝基苯和水组成的二组分系统为完全不互溶系统，在 101.325 kPa 下，其沸腾温度为 99 ℃。已查得 99 ℃时水的蒸气压力为 97.7 kPa。若将此系统进行水蒸气蒸馏以除去不溶性杂质，试求馏出物中硝基苯所占的质量分数？(已知 $H_2O$、$C_6H_5NO_2$ 的摩尔质量分别为 18.02 g · $mol^{-1}$、123.11 g · $mol^{-1}$。)

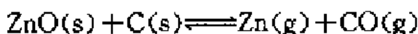
六、问答题

1. (选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题)定温、定压条件下，饱和氯化钠水溶液其自由度数为多少？往该系统中加入 NaCl 固体是否会影响溶解度？

2. 指出下述系统的(独立)组分数和自由度数：

NiO(s)与 Ni(s)和 $H_2O(g)$，$H_2$，$CO_2$ 及 CO 呈平衡。

3. 将碳与固体 ZnO 放入一抽空容器中，并达化学平衡。



$$ZnO(s)+C(s) \rightleftharpoons Zn(g)+CO(g)$$



$$2CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+C(s)$$

试指出平衡系统中，$R$、$R'$、$\phi$、$f$ 各为多少。

4. 已知：

① 在 863 K 和 $4.4\times10^6$ Pa 时，固态红磷、液态磷和磷蒸气处于平衡；

② 在 923 K 和 $1.0\times10^7$ Pa 时，液态磷、固态白磷和固态红磷处于平衡；

③ 白磷、红磷和液态磷的体积质量分别为 $2.7\times10^3$ kg · $m^{-3}$、$2.3\times10^3$ kg · $m^{-3}$和 $1.81\times10^3$ kg · $m^{-3}$；

④ 白磷转化为红磷时要吸收热量。

(1) 根据以上数据画出磷相图的示意图；

(2) 问红磷和白磷的熔点随压力怎样变化。

5. A、B 二组分在 101.3 kPa 下的沸点-组成图如图 3-54：

(1) 图中 $E$ 点对应的温度 $t_E$ 称为什么温度，此点对应的气液组成有何关系？

(2) 曲线 1 和曲线 4 各称为什么线？

(3) 总组成在 $0 \sim x_{B,E}$ 范围内组分 B 在气相中含量与在平衡相中的含量有何关系？

(4) 在一定温度下，在上述 A、B 系统的蒸气压-组成图上必然会出现什么情况？

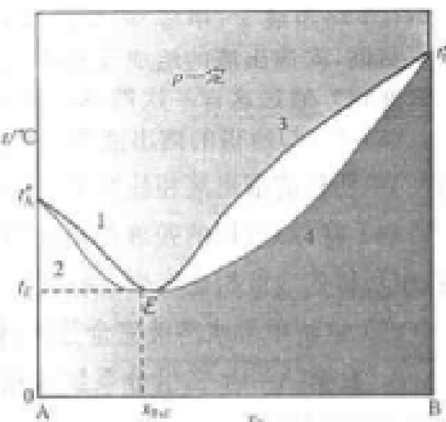


图 3-54　A、B 二组分沸点组成图

6. 在 101.325 kPa 下，得到的水-乙酸乙酯相图如图 3-55 所示。试回答：

(1) 将 $x(H_2O)=0.50$ 溶液蒸馏时，开始沸腾温度和最初馏出物的组成各为若干？

(2) 蒸馏到沸点为 78 ℃时，整个馏出物的组成约为若干？

(3) 蒸馏到最后一滴时，溶液的组成如何？$x(H_2O)=0.2$ 的溶液进行精馏，塔顶、塔底各得什么产物？

(4) 若将此溶液置于一个带活塞的密闭容器中平衡蒸发到最后一滴溶液时，溶液的组成为多少？

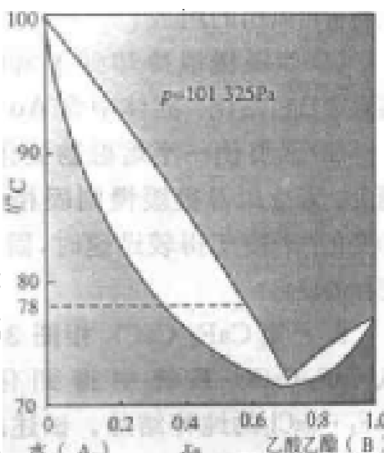


图 3-55　水-乙酸乙酯相图

7. 根据图 3-56 及图 3-57 回答下列问题：

(1) 指出图 3-56 中，$K$ 点所代表的系统的总组成、平衡相数及平衡相的组成；

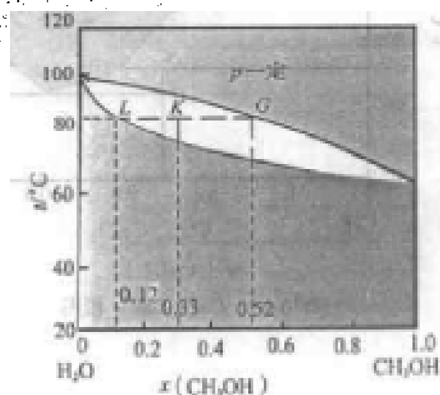


图 3-56　沸点-组成图

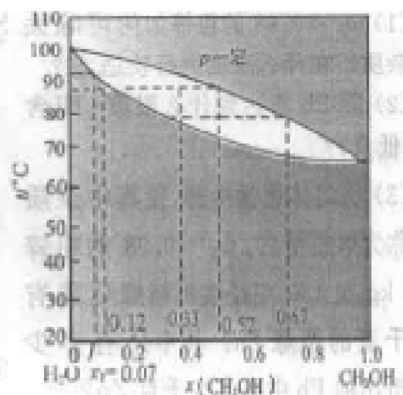


图 3-57　沸点-组成图

(2) 将组成 $x$(甲醇)=0.33 的甲醇水溶液进行一次简单蒸馏加热到 85 ℃停止蒸馏,问馏出液的组成及残液的组成,馏出液的组成与液相组成相比发生了什么变化?通过这样一次简单蒸馏是否能将甲醇与水分开?

(3) 将(2)所得的馏出液再重新加热到 78 ℃,问所得的馏出液的组成如何?与(2)中所得的馏出液相比发生了什么变化?

(4) 将(2)所得的残液再次加热到 91 ℃,问所得的残液的组成又如何?与(2)中所得的残液相比发生了什么变化?

(5) 欲将甲醇水溶液完全分离,要采取什么步骤?

8. 根据 Au-Pt 二组分系统的相图图 3-58,试确定如下问题:

(1) 400 g,$w$(Pt)=0.40 的熔融物冷却时最初析出固相的组成;

(2) 当缓慢地冷却到 1 300 ℃时有多少克熔融物已经固化?固体中含 Au 与 Pt 各多少克?

(3) 若要使一半熔融物固化,应冷却到什么温度?若冷却得很缓慢则固相的组成发生怎样的变化?若冷却得较迅速时,固相组成又会发生怎样的变化?

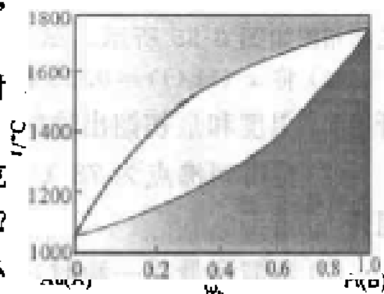



图 3-58 Au-Pt 相图

9. 已知 $CaF_2$-$CaCl_2$ 相图 3-59,欲从 $CaF_2$-$CaCl_2$ 系统中得到化合物 $CaF_2 \cdot CaCl_2$ 的纯粹结晶。试述应采取什么措施和步骤?

10. 从 Pb-Zn 相图 3-60 回答:

(1) $w_B$=0.98 的粗锌如何可除去其中杂质?在什么温度进行较适宜?

(2) 除 Pb 能达到什么限度(即含 Pb 最低量)?

(3) 将熔体缓慢冷却,使其中杂质析出称为熔析精炼。$w_B$=0.98 的粗锌 1 000 kg 在 430 ℃经熔析精炼后能有多少千克的精炼 Zn?其中还有多少 Pb?析出的 Pb 中有多少千克 Zn?

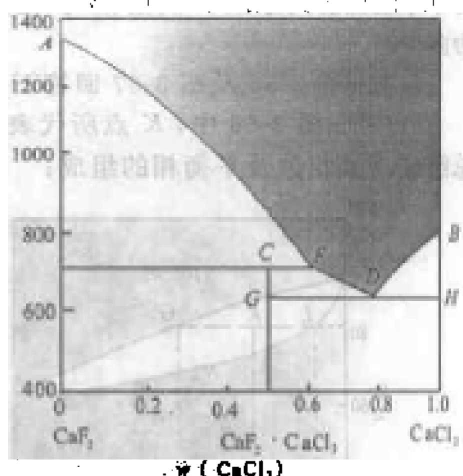



图 3-59 $CaF_2$-$CaCl_2$ 相图

11. 图 3-61 是 $KNO_3$-$NaNO_3$-$H_2O$ 三组分系统水盐相图。现有 100 kg 混合盐(已知 $w(NaNO_3)$=0.3,$w(KNO_3)$=0.7)。

(1) 用加水溶解的方法能得到哪些纯净的固态盐？

(2) 若往混合盐中加入 100 kg 水，平衡后能得到什么？

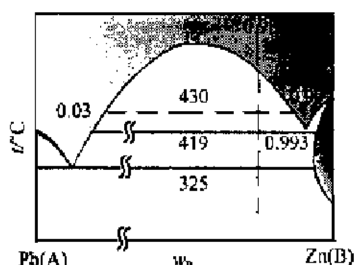



图 3-60 Pb-Zn 相图

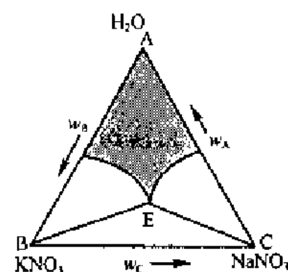



图 3-61 $KNO_3$-$NaNO_3$-$H_2O$ 相图

## 综合练习题答案

**一、是非题**

**1.** √ **2.** √ **3.** × **4.** √ **5.** √ **6.** √

**二、选择题**

**1.** D **2.** A **3.** C **4.** D **5.** B **6.** A **7.** B

**8.** B **9.** C **10.** C **11.** A **12.** C **13.** C **14.** A

**15.** C **16.** A **17.** A **18.** C **19.** B

**三、填空题**

**1.** 5 4 温度、压力、及其中任何两种物质的浓度 **2.** 1 1

**3.** 3 3 **4.** 2 3 0 **5.** 2 ① **6.** 5 2 0 3 1 4

**7.** 5 1 2 2 1 3 **8.** 0 3 3 2 **9.** 2 1 2

**10.** 1 **11.** 3 **12.** 3 0 **13.** 3 2 **14.** 2 1

**15.** 直线 **16.** 饱和蒸气压 摩尔质量 **17.** 纯 B 恒沸混合物

**18.** $y_B(g) > x_{B,总} > x_B(l)$ $x_B = 0.6$ 恒沸混合物

**19.** 组成为 $x_B = 0.475$ 的恒沸混合物 纯 B **20.** 负

**21.** (1) 气-液 气-固 液-固 (2) 三相 临界 (3) 过冷 亚稳

**22.** 1 2 $l_1, w(B) = 0.20$ $l_2, w(B) = 0.76$ $m(l_1) = 10.7$ g $m(l_2) = 89.3$ g 1 $w(B) = 0.70$

**23.** 3 **24.** 0.40 0.40 0.20

**四、读(或作)图题**

**1. 解** (1) $t_2 = 400$ ℃时，平衡系统是两相平衡。此时是液-气两相平衡。各平衡相的组成，如图 3-62 所示，为

$x_B(l) = 0.88$, $y_B = 0.50$

$$\frac{n(\mathrm{l})}{n(\mathrm{g})}=\frac{\overline{GK}}{\overline{KL}}=\frac{0.8-0.50}{0.88-0.8}$$

$n(\mathrm{g})+n(\mathrm{l})=5\ \mathrm{mol}$

解得：$n(\mathrm{l})=0.40\ \mathrm{mol}$；$n(\mathrm{g})=1.0\ \mathrm{mol}$

(2) $t_1=200$ ℃时，处于液相；$t_3=600$ ℃时，处于气相。

**2. 解** (1) 由所给数据画出该系统的 $t\text{-}x_B(y_B)$ 图，如图 3-63 所示。

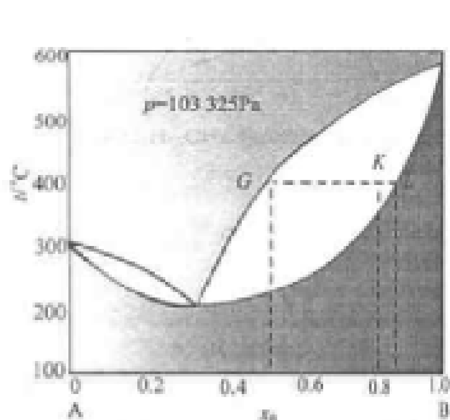



图 3-62 平衡系统相图

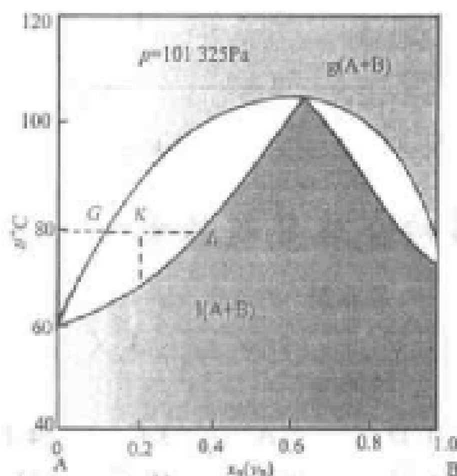



图 3-63 $t\text{-}x_B(y_B)$ 图

(2) $n(\mathrm{g})+n(\mathrm{l})=5\ \mathrm{mol}$

$$\frac{n(\mathrm{g})}{n(\mathrm{l})}=\frac{\overline{KL}}{\overline{GK}}=\frac{0.4-0.2}{0.2-0.1}=2$$

$n(\mathrm{g})=3.33\ \mathrm{mol}$　$n_A(\mathrm{g})=3.0\ \mathrm{mol}$，$n_B(\mathrm{g})=0.33\ \mathrm{mol}$

$n(\mathrm{l})=1.76\ \mathrm{mol}$　$n_A(\mathrm{l})=1.0\ \mathrm{mol}$，$n_B(\mathrm{l})=0.67\ \mathrm{mol}$

(3) 已知 70 ℃时 $p_B^*=101\ 325\ \mathrm{Pa}$

$$\ln\frac{p_B^*(353.15\ \mathrm{K})}{p_B^*(343.15\ \mathrm{K})}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{343.15}-\frac{1}{353.15}\right)$$

解得　$p_B^*(353.15\ \mathrm{K})=136.5\ \mathrm{kPa}$

$$f_B=\frac{py_B'}{p_B^*x_B}=0.19;\quad a_B=0.076。$$

**3. 解** (1) 见表 3-20。

**表 3-20**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
|---|---|---|---|---|---|
| ① | g(A+B) | ③ | $l_1$(A+B)+g(A+B) | ⑤ | $l_2$(A+B) |
| ② | $l_1$(A+B) | ④ | g(A+B)+$l_1$(A+B) | ⑥ | $l_1$(A+B)+$l_2$(A+B) |

(2) 系统总量为 $m$

$m=m_A+m_B=(14.4+9.6)\ \mathrm{kg}=24\ \mathrm{kg}$

$w_B=\frac{9.6}{24}=0.40$

$w_A=0.60$

当 $t$ 无限接近 $t_1$ 时，有两液相共存，设含组分 A 较多的质量为 $m(l_1)$，另一相为 $m(l_2)$，由杠杆规则

$m(l_1)(0.40-0.20)=m(l_2)\times(0.80-0.40)$

$m(l_1)=16\ kg \qquad m(l_2)=8\ kg$

当 $t=t_1+dt$ 时，含 B 较多的 $l_2$ 相消失，$m(l_2)$新产生组成为最低共沸点的气相，由杠杆规则则液相 $l_1$ 及气相质量各约为 12 kg。

**4. 解**　(1) 根据相图列表 3-21 如下：

**表 3-21**

| 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ | 相区 | 相数 | 相态及成分 | $f'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① | 1 | l(A+B) | 2 | ④ | 2 | l(A+B)+s(B) | 1 |
| ② | 2 | s(A)+l(A+B) | 1 | ⑤ | 2 | s(A)+s(C) | 1 |
| ③ | 2 | l(A+B),s(C) | 1 | ⑥ | 2 | s(C)+s(B) | 1 |

(2) $a_1$ 点：$l_{a_1}\rightleftharpoons s(B)$（二相共存）

$a_2$ 点：$l_P+s(B)\rightleftharpoons s(C)$（三相共存）

$a_3$ 点：$l_E\rightleftharpoons s(A)+s(C)$（三相共存）

$a_4$ 点：$s(A)\rightleftharpoons s(C)$（二相共存）

**5. 解**　(1) 见表 3-22

**表 3-22**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
|---|---|---|---|---|---|
| ① | g(A+B) | ③ | g(A+B)+l₂(A+B) | ⑤ | l₂(A+B) |
| ② | g(A+B)+l₁(A+B) | ④ | l₁(A+B) | ⑥ | l₁+l₂ |

(2) 系统的总组成

$w_B=m_B/\sum m_B=7.2/(10.8+7.2)=0.4$

当 $t=t_1-dt$ 时，平衡系统有两个液相平衡共存，相点分别为 $l_1$ 和 $l_2$，由杠杆规则可求得。

$m(l_1)/m(l_2)=\overline{l_2c_1}/\overline{c_1l_1}=(0.70-0.40)/(0.40-0.21)=1.58$

$m(l_1)+m(l_2)=18\ kg$

$m(l_2)=6.98\ kg \qquad m(l_1)=11.02\ kg$

(3) 当温度刚刚高于 $t_1$ 时，系统为气、液两相平衡共存。

同理　$m(l_1)/m(G)=\overline{Gc_1}/\overline{Gl_1}$

$m(l_1)=(0.80-0.40)/(0.80-0.21)\times 18\ kg=12.2\ kg$

$m(G)=(18-12.2)\ kg=5.8\ kg$

6. **解** (1) 从数据分析中可知：

① 纯组分 Sb 和 Cd 的熔点分别为 630 ℃和 321 ℃；

② $w$(Cd)=0.583 的熔体冷却过程中出现一个停顿温度，且为最高，又无转折温度，说明生成了相合熔点化合物 $Sb_mCd_n$。存在一个最低共熔点温度为 410 ℃，其组成为 $w$(Cd)=0.475。存在另一个最低共熔点温度为 295 ℃，其组成为 $w$(Cd)=0.93。从以上分析可得出 Sb-Cd 相图如图 3-64 所示（有一个相合熔点化合物，两个最低共熔点）。

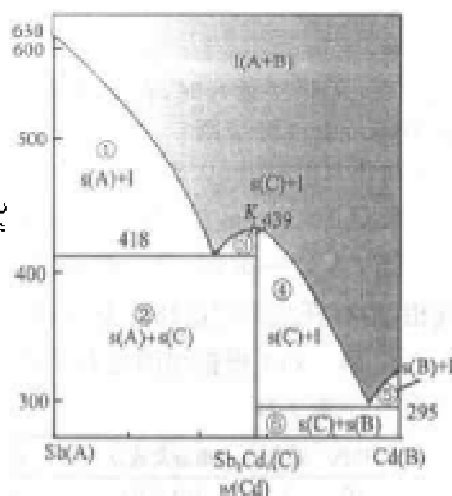



图 3-64 Sb-Cd 相图

在区域 l（液相）中 $C=2, \phi=1, f'=2-1+1=2$；在①、②、③、④、⑤、⑥各区域内均呈二相共存 $C=2, \phi=2, f'=2-2+1=1$。

(2) 由相图中可得 $K$ 点之温度（即化合物的熔点）为 439 ℃，其相应组成为 $w$(Cd)=0.583，$w$(Sb)=0.417，化合物分子式为 $Sb_mCd_n$

$$\begin{cases} \dfrac{0.583}{1.00} = \dfrac{n \times 112.41}{n \times 112.41 - m \times 121.76} \\ \dfrac{0.417}{1.00} = \dfrac{m \times 121.76}{m \times 121.76 - n \times 112.41} \end{cases}$$

求 $m=2, n=3$ 故分子式为：$Sb_2Cd_3$

7. **解** (1) 画图如图 3-65。

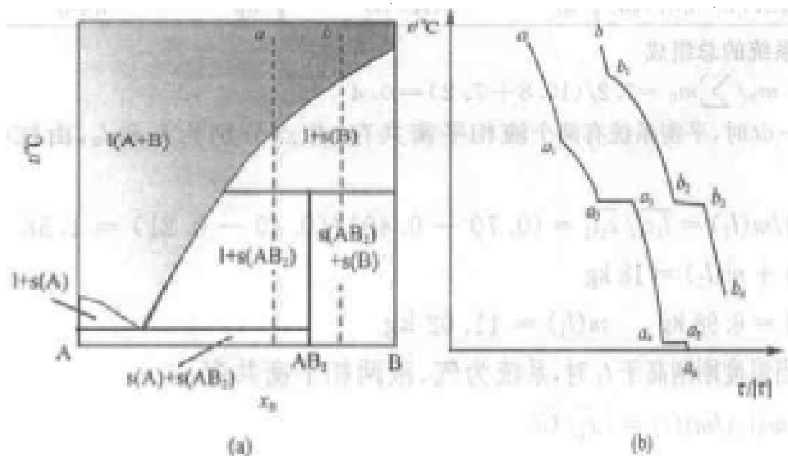



图 3-65 A、B 系统相图

(2) $x_B=0.60$ 及 $x_B=0.80$ 的两条步冷曲线如图 3-65(b)

**表 3-23**

$x_B=0.60$：

| $aa_1$ | $a_1a_2$ | $a_2a_3$ | $a_3a_4$ | $a_4a_5$ | $a_5a_6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| l(A+B)<br>一相 | l+s(B)<br>二相 | l+s(B)+s($AB_2$)<br>三相 | l+s($AB_2$)<br>二相 | l+s($AB_2$)+s(A)<br>三相 | s(A)+s($AB_2$)<br>二相 |

| $a_1$ | $a_2$ | $a_3$ | $a_4$ | $a_5$ |
|---|---|---|---|---|
| s(B)开始析出 | s($AB_2$)开始析出 | s(B)开始消失 | s(A)开始析出 | l(A+B)开始消失 |

$x_B=0.80$：

| $bb_1$ | $b_1b_2$ | $b_2b_3$ | $b_3b_4$ |
|---|---|---|---|
| l(A+B)<br>一相 | l+s(B)<br>二相 | l+s(B)+s($AB_2$)<br>三相 | s($AB_2$)+s(B)<br>二相 |

| $b_1$ | $b_2$ | $b_3$ |
|---|---|---|
| s(B)开始析出 | s($AB_2$)开始析出 | l(A+B)开始消失 |

**8. 解**　(1) A、B 二组分系统的熔点-组成相图如图 3-66(a)。

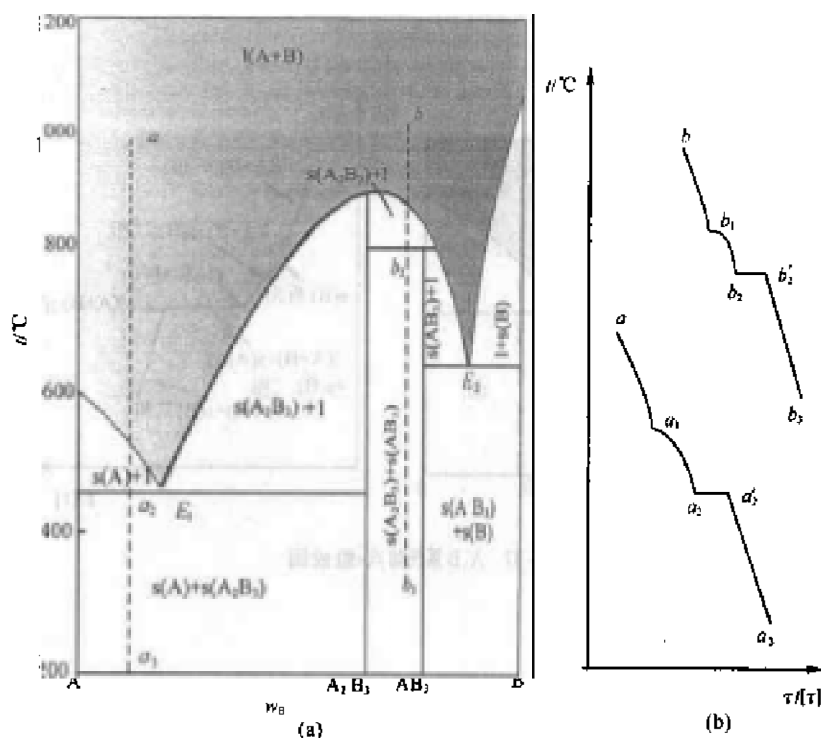



图 3-66　熔点-组成相图

(2) 步冷过程如表 3-24 及图 3-66(b)。

**表 3-24**

| $aa_1$ | $a_1a_2$ | $a_2a_2'$ | $a_2'a_3$ |
| --- | --- | --- | --- |
| l(A+B) | l(A+B)+s(A) | l(A+B)+s(A)+s($A_2B_3$) | s(A)+s($A_2B_3$) |

| $bb_1$ | $b_1b_2$ | $b_2b_2'$ | $b_2'b_3$ |
| --- | --- | --- | --- |
| l(A+B) | l(A+B)+s($A_2B_3$) | l(A+B)+s($A_2B_3$)+s($AB_3$) | s($A_2B_3$)+s($AB_3$) |

| $a_1$ | $a_2$ | $a_2'$ | $b_1$ | $b_2$ | $b_2'$ |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| s(A)<br>开始析出 | s($A_2B_3$)<br>开始析出 | l(A+B)<br>开始消失 | s($A_2B_3$)<br>开始析出 | s($A_2B_3$)<br>开始析出 | l(A+B)<br>开始消失 |

**9. 解** （1）如表 3-25，图 3-67。

**表 3-25**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ① | l(A+B) | ④ | s(A)+s($A_2B$) | ⑦ | l(A+B)+s($AB_2$) |
| ② | l(A+B)+s(A) | ⑤ | s($A_2B$)+s($AB_2$) | ⑧ | l(A+B)+s(B) |
| ③ | l(A+B)+s($A_2B$) | ⑥ | l(A+B)+s($A_2B$) | ⑨ | s($AB_2$)+s(B) |

**10. 解** （1）有 C、D 两种化合物生成，C 为不相合熔点化合物，D 为相合熔点化合物；

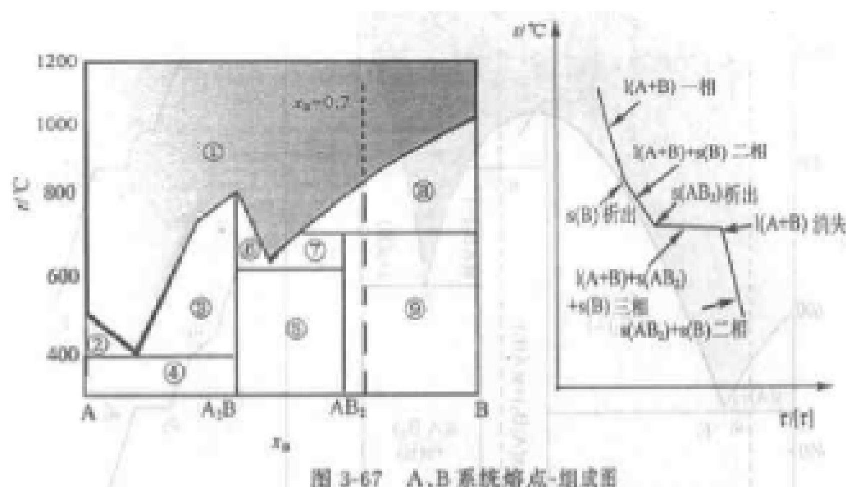


图 3-67 A、B 系统熔点-组成图

（2）见表 3-26

**表 3-26**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
| --- | --- | --- | --- |
| ① | l(A+B) | ⑥ | s(C)+s(D) |
| ② | l(A+B)+s(D) | ⑦ | l(A+B)+s(C) |
| ③ | l(A+B)+s(D) | ⑧ | s(A+B) |
| ④ | l(A+B)+s(B) | ⑨ | s(A+B)+s(C) |
| ⑤ | s(D)+s(B) | ⑩ | l(A+B)+s(A+B) |

（3）步冷曲线如图 3-68

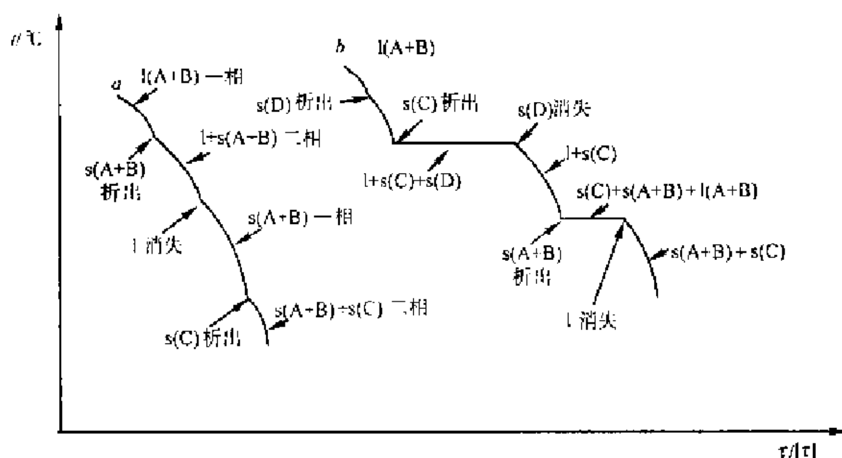



图 3-68 步冷曲线

**11. 解** (1) 见表 3-27。

表 3-27

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
|---|---|---|---|
| ① | l(A+B) | ④ | s(C)+s(A+B) |
| ② | l(A+B)+s(C) | ⑤ | s(C)+s(D) |
| ③ | l(A+B)+s(D) | | |

(2) 在 C、D 点形成的化合物分别为 AB 和 $AB_2$;

(3) 步冷曲线如图 3-69 所示;

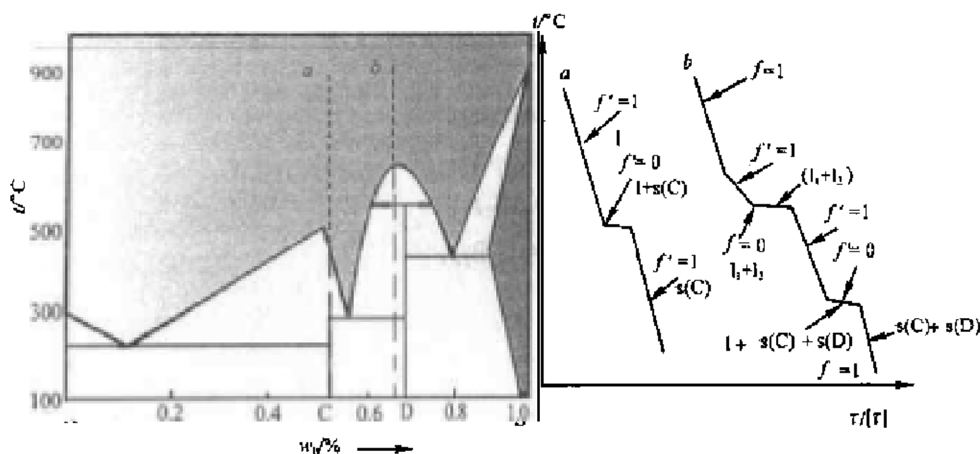



图 3-69 步冷曲线

(4) 纯 C(AB)固体,反应接近 200 ℃

$m\,(AB)\times(0.52-0.40)=m\,(l)\times(0.40-0.12)$

解得 $m\,(AB)=0.7$ kg。

**12. 解** (1) 见表 3-28

**表 3-28**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
|---|---|---|---|
| ① | l(Mg+Ag) | ③ | s(Mg+Ag) |
| ② | s(Mg)+l(Mg+Ag) | ④ | s(Mg+Ag)+s(Mg+Ag) |

(2)

$\overline{GE_1H}$ 线：s（Mg），$l_{E,1}$(Mg+Ag)，s($Mg_m\cdot Ag_n$) 三相平衡 $f'=0$

$\overline{CQI}$ 线：l（Mg + Ag），s($Mg_m\cdot Ag_n$)，$s_1$(Mg+Ag) 三相平衡 $f'=0$

$\overline{JE_2K}$ 线：$s_1$(Mg+Ag)，$l_{E,2}$(Mg+Ag)，$s_2$(Mg+Ag) 三相平衡 $f'=0$

(3) 步冷曲线如图 3-70。

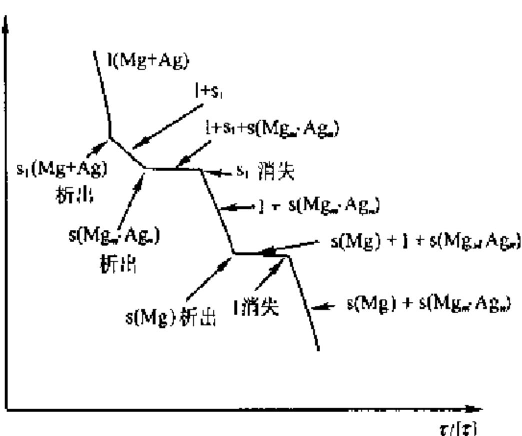



图 3-70 步冷曲线

**13. 解** 见表 3-29。

**表 3-29**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
|---|---|---|---|---|---|
| ① | l(A+B)+s(AB) | ③ | s($A_2B_3$)+s($AB_2$) | ⑤ | s(AB)+s($AB_2$) |
| ② | l(A+B)+s($A_2B_3$) | ④ | $l_1$(A+B)+$l_2$(A+B) | ⑥ | l(A+B)+s(B) |

水平线上相平衡反应：

Ⅰ线——l(A+B)$\rightleftharpoons$s(A)+s(AB)，

Ⅱ线——l(A+B)$\rightleftharpoons$s(AB)+s($A_2B_3$)，

Ⅲ线——s($A_2B_3$)$\rightleftharpoons$s(AB)+s($AB_2$)，

Ⅳ线——l(A+B)+s($A_2B_3$)$\rightleftharpoons$s($AB_2$)，

Ⅴ线——$l_2\rightleftharpoons l_1$+s(B)，

Ⅵ线——l$\rightleftharpoons$s($AB_2$)+s(B)

**14. 解** (1) 见表 3-30。

**表 3-30**

| 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 | 相区 | 相态及成分 |
|---|---|---|---|---|---|
| ① | l(A+B) | ④ | $l_2$(A+B)+$s_2$(A+B) | ⑦ | $s_1$(A+B)+$s_2$(A+B) |
| ② | $l_1$(A+B)+$l_2$(A+B) | ⑤ | $l_2$(A+B)+$s_1$(A+B) | ⑧ | $s_1$(A+B) |
| ③ | $l_2$(A+B)+$s_1$(A+B) | ⑥ | $s_2$(A+B) | | |

(2) 步冷曲线如图 3-71

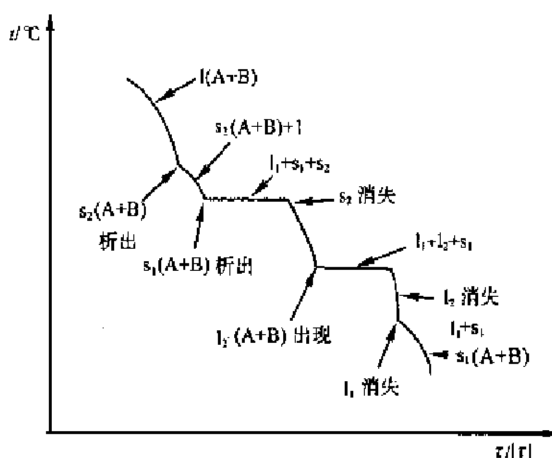



图 3-71　步冷曲线

**五、计算题**

**1. 解**　$p_{总} = p_A^* + p_B^*$

$$\frac{p_A^*}{p_B^*} = \frac{n_A}{n_B}$$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*} \cdot \frac{M_A}{M_B} = \frac{69.91\ \text{kPa}}{(97.78-69.91)\ \text{kPa}} \times \frac{18.02\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{112.6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

每蒸出 1 g 氯苯需消耗水蒸气 0.401 g。

**2. 解** $\dfrac{m_A}{m_B} = \dfrac{M_A}{M_B} \times \dfrac{p_A^*}{p_B^*}$，其中$\begin{cases} p_A^* = 97.7\ \text{kPa} \\ p_B^* = 101.325\ \text{kPa} - 97.7\ \text{kPa} = 3.63\ \text{kPa} \end{cases}$

$M_A = 18.02\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$　　$M_B = 123.11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

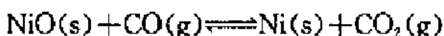
$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{18.02\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{123.11\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{97.7\ \text{kPa}}{3.63\ \text{kPa}} = 3.94,$$

$$\frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{1}{3.94+1} = 0.202$$

**六、问答题**

**1. 答**：系统的独立组分数 $C = 2$，相数 $\phi = 2$，条件自由度数 $f' = 0$。所以在定温定压条件下，往该系统中加入 NaCl 固体不会影响溶解度。

**2. 答**：
$Ni(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons NiO(s) + H_2(g)$


$NiO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_2(g)$

$S = 6$　　$R = 2$　　$R' = 0$　　$\phi = 3$

$C = S - R - R' = 6 - 2 - 0 = 4$

$f = C - \phi + 2 = 4 - 3 + 2 = 3$。

**3. 答**：平衡系统中 $S = 5$，$R = 2$

因为 $p(\mathrm{Zn,g}) = p(\mathrm{CO,g}) + 2p(\mathrm{CO_2,g})$

所以 $R' = 1$

$C = S - R - R' = 5 - 2 - 1 = 2, \phi = 3, f = C - \phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$。

4. 答：(1) 磷的相图如图 3-72 所示。

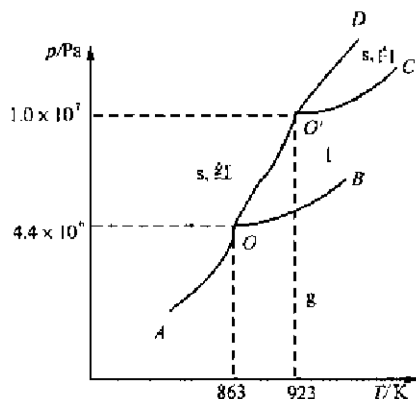



图 3-72 磷的相图

图中每条线的斜率(正或负)是由方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$ 确定的，即

固态红磷 P(s,红)⟶P(g)，P(l)⟶P(g)均有 $\Delta V_m > 0$，又因为 $\Delta H_m > 0$，所以 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{OA} > 0, \left(\frac{dp}{dT}\right)_{OB} > 0$。

因为 P(s,红)⟶P(l)，$\Delta H_m > 0$

$\Delta V_m = \left[\left(\frac{1}{1.81 \times 10^3} - \frac{1}{2.3 \times 10^3}\right) \times M\right] \mathrm{kg^{-1} \cdot m^3} > 0$，所以 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{O'O} > 0$。

因为 P(s,白)⟶P(s,红)

$\Delta H_m > 0, \Delta V_m = \left[\left(\frac{1}{2.3 \times 10^3} - \frac{1}{2.70 \times 10^3}\right) \times M\right] \mathrm{kg^{-1} \cdot m^3} > 0$，所以 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{O'D} > 0$ 同样可得 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{O'C} > 0$。

(2) 因为 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{OO'} > 0, \left(\frac{dp}{dT}\right)_{O'C} > 0$，所以固态的红磷和白磷的熔点都随压力增加而升高。

5. 答：(1) 图 3-54 中 $E$ 点对应的温度 $t_E$ 称为恒沸温度，此点对应的气、液组成相等，即 $y_{B,E} = x_{B,E}$；

(2) 曲线 1 称为露点线或气相线，曲线 4 称为泡点线或液相线；

(3) 系统总组成在 $0 \sim x_{B,E}$ 范围内，组分 B 在气相中的含量大于它在平衡液相中的含量，即 $y_B > x_B$；

(4) 在一定温度下，在 A、B 二组分系统的蒸气压-组成图上必然会出现最高点。

6. 答：(1) 开始沸腾温度约为 74 ℃，最初馏出物中 $x$(乙酸乙酯)约为 0.65；

(2) 蒸馏到 78 ℃时，整个馏出物的组成约为 $x(\text{乙酸乙酯}) = \frac{0.65 + 0.55}{2} = 0.60$；

(3) 纯水； 塔底为乙酸乙酯，塔顶为共沸物恒沸混合物；

(4) $x$(乙酸乙酯)=0.25。

**7. 答**：(1) 如图 3-56 所示，$K$ 点代表的总组成 $x(CH_3OH)=0.33$ 时，系统为气、液两相平衡；$L$ 点为平衡液相 $x(CH_3OH)=0.12$；$G$ 点为平衡气相，$y(CH_3OH)=0.52$；

(2) 由图 3-57 可知，馏出液组成 $y_{B,1}=0.52$，残液组成 $x_{B,1}=0.12$。经过简单蒸馏，馏出液中甲醇含量比原液高，而残液中比原液中低，通过一次简单蒸馏，不能使甲醇与水完全分开；

(3) 若将(2)中所得馏出液再重新加热到 78 ℃，则所得的馏出液组成 $y_{B,2}=0.67$，与(2)中所得的馏出液相比，甲醇含量又高了；

(4) 若将(2)中所得残液再加热到 91 ℃，则所得的残液组成 $x_{B,2}=0.07$，与(2)中所得的残液相比，甲醇含量又减少了；

(5) 欲将甲醇水溶液完全分离，可将原液进行多次反复蒸馏或精馏。

**8. 答**：(1) $w(Pt)=0.80$；

(2) 冷却到 1 300 ℃时，固相组成 $w(Pt)=0.56$，液相组成 $w(Pt)=0.19$

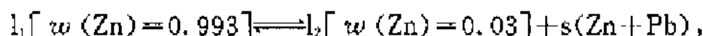
$$\frac{m(s)}{400g-m(s)}=\frac{0.40-0.19}{0.56-0.40},$$

解得 $m(s)=227$ g，其中，含 Pt 127 g，含 Au 100 g；

(3) 缓慢冷却到 1 235 ℃时便有一半固化。冷却得较快时固相所含 Pt 的质量分数能超过其平衡状态时的质量分数。

**9. 答**：必须选定溶液的组成在含 $CaCl_2$ 约为 $w(CaCl_2)=0.60\sim0.80$。今假定选组成为 $a$ 之溶液，从 $a$ 冷却下来与 $FD$ 线相交，当越过$\overline{FD}$线后便有固相 $CaF_2\cdot CaCl_2$ 析出，溶液组成沿 $FD$ 线改变，待温度降到$\overline{GDH}$(即三相点温度)线以上一点点时，将固体从溶液中分离，即可得到纯粹的 $CaF_2\cdot CaCl_2$ 结晶。

**10. 答**：(1) 由相图 3-60 看出：当温度降至 419 ℃时，可发生如下变化：



$l_1[w(Zn)=0.993]\rightleftharpoons l_2[w(Zn)=0.03]+s(Zn+Pb)$，

若在该过程结束之前将 s(Zn+Pb)，$w(Zn)>0.993$ 固熔体分离，便是被精炼的锌；

(2) 精炼的锌，纯度 $w(Zn)>0.993[w(Pb)<0.007]$；即含 Pb 质量分数小于 0.007；

(3) 熔析后：精锌 $m(Zn)=\frac{98-3}{99-3}\times1\,000\text{ kg}=990\text{ kg}$；

其中含铅 $m(Pb)=9.9$ kg，析出的 Pb 中含 Zn；

$m$(Zn 在 Pb 中)$=(1\,000-989.6)\text{ kg}\times0.03=0.31$ kg。

**11. 答**：(1) 先把相同底边分成 100 份，标出代表混合盐成分的 $F$ 点，连接

A、$F$，往 $F$ 中加水，系统点只能在$\overline{AF}$线上，此线只通过 $KNO_3$ 结晶区(见图 3-61 及图 3-73)，故只能得到纯固体 $KNO_3$；

(2) 100 kg 盐加入 100 kg 水，系统处在 $\overline{AF}$ 线中点(见图 3-61 及图 3-73)，该点处于不饱和区，因此平衡后只能得到 $KNO_3$ 和 $NaNO_3$ 都不饱和的溶液。

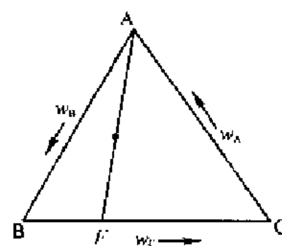



图 3-73

# 第四章　化学平衡热力学

## 基本原理及公式

**1. 化学反应的摩尔吉布斯函数[变]**

对于化学反应 $0 = \sum_{B} \nu_B B$

定义
$$\Delta_r G_m \xlongequal{\text{def}} \sum_{B} \nu_B \mu_B$$

并有
$$\Delta_r G_m = -A$$

$\Delta_r G_m$、$A$ 分别叫反应的摩尔吉布斯函数[变]和化学反应的亲和势。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\mu} = \sum_{B} \nu_B \mu_B \xlongequal{\text{def}} \Delta_r G_m$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\mu}$ 意义为：在 $T,p,\mu$ 时(即在一定温度、压力和组成的条件下)系统的吉布斯函数随反应进度的变化率；或者在 $T,p,\mu$ 时反应的摩尔吉布斯函数[变]。

**2. 化学反应的标准平衡常数**

(1) 化学反应的标准平衡常数的定义

化学反应的标准平衡常数定义为

$$K^{\ominus}(T) \xlongequal{\text{def}} \exp\left\{\left[-\sum_{B} \nu_B \mu_B^{\ominus}(g,T)\right] \Big/ RT\right\}$$

$$-A^{\ominus}(T) = \Delta_r G_m^{\ominus}(T) \xlongequal{\text{def}} \sum_{B} \nu_B \mu_B^{\ominus}(g,T)$$

$A^{\ominus}(T)$、$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 分别叫化学反应的标准亲和势和化学反应的标准摩尔吉布斯函数[变]。$K^{\ominus}(T)$ 只是温度 $T$ 的函数。

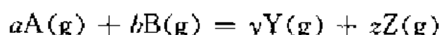
由
$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus}(T)$$

可计算温度 $T$ 时气体混合物反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}(T)$。

(2) 理想气体混合物反应的标准平衡常数表达式

$$K^{\ominus}(\text{pgm},T) = \prod_{B} (y_B^{\text{eq}} p^{\text{eq}} / p^{\ominus})^{\nu_B}$$

对理想气体反应



$$aA(g) + bB(g) = yY(g) + zZ(g)$$

$$K^{\ominus}(\text{pgm},T) = \frac{(y_Y^{eq}p^{eq}/p^{\ominus})^y(y_Z^{eq}p^{eq}/p^{\ominus})^z}{(y_A^{eq}p^{eq}/p^{\ominus})^a(y_B^{eq}p^{eq}/p^{\ominus})^b}$$

或
$$K^{\ominus}(\text{pgm},T) = \frac{(p_Y^{eq}/p^{\ominus})^y(p_Z^{eq}/p^{\ominus})^z}{(p_A^{eq}/p^{\ominus})^a(p_B^{eq}/p^{\ominus})^b}$$

要注意，标准平衡常数一定与化学反应的计量方程相对应。

(3) 真实气体混合物反应的标准平衡常数表示式

$$K^{\ominus}(\text{gm},T) = \prod_B(\tilde{p}_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B}$$

或
$$K^{\ominus}(\text{gm},T) = \prod_B(\varphi_B^{eq}p_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B} = \prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}\prod_B(p_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B}$$

$K^{\ominus}(\text{gm},T) \overset{\text{def}}{=\!=} \exp[-\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/RT]$，它只是温度 $T$ 的函数。而 $\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}$ 与温度 $T$、压力 $p$ 均有关，$\varphi_B$ 为组分 B 的逸度因子，故 $\prod_B(p_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B}$ 与理想气体不同，它同时是温度、压力的函数。若 $\varphi_B^{eq} = 1$，则 $K^{\ominus}(\text{gm},T) = K^{\ominus}(\text{pgm},T)$。

**3. 化学反应标准平衡常数的热力学计算**

由
$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}(T)$$
算得 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 即可算得 $K^{\ominus}(T)$。

(1) 由 $\Delta_f H_m^{\ominus}(B,\beta,T)$ 或 $\Delta_c H_m^{\ominus}(B,\beta,T)$ 及 $S_m^{\ominus}(B,\beta,T)$ 和 $C_{p,m}^{\ominus}(B) = f(T)$ 计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T) - T\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$$

而

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{ K}) + \int_{298.15\text{ K}}^{T}\sum_B \nu_B C_{p,m}(B,T)\text{d}T\text{（无相变化）}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\text{ K}) + \int_{298.15\text{ K}}^{T}\frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B,T)}{T}\text{d}T\text{（无相变化）}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B,\beta,298.15\text{ K})$$

或
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{ K}) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B,\beta,298.15\text{ K})$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^{\ominus}(B,\beta,298.15\text{ K})$$

(2) 由标准生成摩尔吉布斯函数[变] $\Delta_f G_m^{\ominus}(B,\beta,T)$ 计算

物质B的标准摩尔生成吉布斯函数[变] $\Delta_f G_m^{\ominus}(B,\beta,T)$ 定义为：在温度 $T$，由参考态的单质生成物质 B（生成反应写成 $\nu_B = +1$）的标准摩尔吉布斯函数

[变]。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B,\beta,T)$$

通常在数据表中可查得 298.15 K 的 $\Delta_f G_m^\ominus(B,\beta,298.15\ K)$，于是由上式可求得 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ K)$。

**4. 范特荷夫定温方程与反应方向的判断**

范特荷夫定温方程的常用形式为

$$A(T) = RT\ln K^\ominus(T) - RT\ln J^\ominus(T)$$

或　$$\Delta_r G_m(T) = -RT\ln K^\ominus(T) + RT\ln J^\ominus(T)$$

于是　$K^\ominus(T) = J^\ominus(T)$　$\Delta_r G_m = -A = 0$　反应平衡

$K^\ominus(T) > J^\ominus(T)$　$\Delta_r G_m < 0, A > 0$　反应向右

$K^\ominus(T) < J^\ominus(T)$　$\Delta_r G_m > 0, A < 0$　反应向左

式中，$J^\ominus$ 为标准分压商，$J^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$（任意状态）。

范特荷夫方程对理想气体、真实气体或对有纯液体（或纯固体）参与的反应以及真实液态混合物、真实溶液中的反应都是适用的，但要注意在上述不同场合下 $J^\ominus$ 项的差异。

**5. 各种因素对平衡的影响（平衡移动）**

(1) 温度对平衡的影响

① 范特荷夫方程

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}$$

由上式可知对吸热反应，即 $\Delta_r H_m^\ominus(T) > 0$，若 $T\uparrow$，则 $K^\ominus\uparrow$，即平衡向右移动；反之 $T\downarrow$，则 $K^\ominus\downarrow$，平衡向左移动。

对放热反应，即 $\Delta_r H_m^\ominus(T) < 0$，若 $T\uparrow$，则 $K^\ominus\downarrow$，平衡向左移动；反之 $T\downarrow$，则 $K^\ominus\uparrow$，平衡向右移动。

② 范特荷夫方程的积分形式

若视 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随 $T$ 而变为一常量，则积分式有

不定积分　$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + B$$

$B$ 为待定积分常数。

定积分　$$\ln\frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

(2) 压力对平衡的影响

因 $K^{\ominus}(T)$ 只是温度的函数，所以压力对 $K^{\ominus}(T)$ 无影响，但系统总压对平衡移动有影响：

由 $$K^{\ominus}(T)=(p^{eq}/p^{\ominus})^{\sum\nu_B}\prod_B y_B^{\nu_B}$$

若 $\sum_B\nu_B>0$，则 $p^{eq}\uparrow$，$\prod_B y_B^{\nu_B}\downarrow$，平衡向左移动；而 $p^{eq}\downarrow$，$\prod_B y_B^{\nu_B}\uparrow$，平衡向右移动。

若 $\sum_B\nu_B<0$，则 $p^{eq}\uparrow$，$\prod_B y_B^{\nu_B}\uparrow$，平衡向右移动；而 $p^{eq}\downarrow$，$\prod_B y_B^{\nu_B}\downarrow$，平衡向左移动。

若 $\sum_B\nu_B=0$，则压力的改变对平衡移动无影响。

(3) 惰性气体存在的影响

由 $$K^{\ominus}(T)=\left[p^{eq}/\left(p^{\ominus}\sum_B n_B\right)\right]^{\sum\nu_B}\prod_B n_B^{\nu_B}$$

$T$，$p^{eq}$ 一定时，若 $\sum_B\nu_B>0$，则 $\sum_B n_B\uparrow$（惰性组分增加），则 $\prod_B n_B^{\nu_B}\uparrow$，即平衡向右移动，反则反之。

若 $\sum_B\nu_B<0$，如 $\sum_B n_B\uparrow$，则 $\prod_B n_B^{\nu_B}\downarrow$，平衡向左移动，反则反之。

**6. 纯固体化合物的分解压**

若某固体化合物在一定温度下分解达到平衡时，产生的气体的压力，称为该固体在该温度下的分解压。

根据标准平衡常数的表达式，分解压力与标准平衡常数的关系，可根据与 $K^{\ominus}$ 相对应的化学反应计量方程得到。而计算 $K^{\ominus}(T)=\exp[-\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/RT]$ 时应包括参与反应的所有组分的热力学数据。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 标准平衡常数的热力学计算。

(2) 根据范特荷夫定温方程，由 $K^{\ominus}$ 及 $J^{\ominus}$ 的相对大小判断反应方向。

(3) 不同温度下标准平衡常数的计算。

(4) 利用标准平衡常数计算平衡转化率、平衡组成、化合物的分解压力、分解温度等。

化学平衡的考试多以理想气体混合物反应系统以及理想气体与纯固(或液)体反应系统的平衡计算为重点。

【考试热点】

(1) 标准平衡常数的定义。

(2) 对任何反应系统(理想气体混合物、真实气体混合物、理想液态混合物、真实液态混合物、理想气体与纯固体或纯液体、电化学反应等反应系统)的标准平衡常数都只是温度的函数。

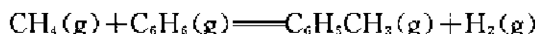
(3) 温度对平衡移动的影响。

(4) 压力对平衡移动的影响。

(5) 惰性气体对平衡移动的影响。

## 典型例题

**例 1**　有人想用甲烷和苯蒸气的混合物来制取甲苯,反应为



$$CH_4(g)+C_6H_6(g)=\!=\!=C_6H_5CH_3(g)+H_2(g)$$

已知 500 K 时 $CH_4$、$C_6H_6$、$C_6H_5CH_3$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 −33.68、161.92、172.38 $kJ \cdot mol^{-1}$。今使物质的量比为 1∶1 的 $CH_4$ 与 $C_6H_6$ 的混合物在 500 K 时通过适当的催化剂,试问 $C_6H_5CH_3$ 的最高产率为多少?

[**题解**]　$\Delta_r G_m^\ominus=[172.38-(-33.68)-161.92]\ kJ\cdot mol^{-1}=44.14\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$\ln K^\ominus(T)=-\Delta_r G_m^\ominus(T)/RT=\frac{-44.14\ kJ\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times 500\ K}=-10.62$$

$K^\ominus(500\ K)=2.44\times 10^{-5}$

设开始时有 1 mol $CH_4$ 和 1 mol $C_6H_6$,达平衡时转化率为 $x_A$,则有

$1\times(1-x_A)$ mol $CH_4$ 和 $1\times(1-x_A)$ mol $C_6H_6$,$1\times x_A$ mol $C_6H_5CH_3$ 和 $1\times x_A$ mol $H_2$ 共 2 mol,

$$K^\ominus=\frac{x_A^2}{(1-x_A)^2}\quad 则\quad \frac{x_A}{1-x_A}=(K^\ominus)^{1/2}=4.94\times 10^{-3}$$

$x_A=4.9\times 10^{-3}=0.49\%$

故 500 K 时,$C_6H_5CH_3$ 的最高产率为 0.49%。

[导引]　由各反应物质的标准摩尔生成吉布斯函数数据计算反应的标准平衡常数 $K^\ominus$,是计算标准平衡常数的重要方法之一。标准平衡常数最重要的应用则是计算平衡转化率。该题型是考研试题最基本的题型之一。

**例 2**　在温度恒定于 375 K 的抽空容器中,放入 $Cl_2(g)$与 $SO_2(g)$。若它们之间不发生反应时,则分压力分别为 47 836 Pa 与 44 786 Pa。但因发生反应,故反应达平衡时,系统的总压力为 86 100 Pa。

(1) 反应 $SO_2Cl_2(g)=\!=\!=SO_2(g)+Cl_2(g)$,求 375 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 在 375 K 下，将纯 $SO_2Cl_2(g)$ 放入一抽空容器中，反应达平衡时，系统的总压为 101 325 Pa。求 $SO_2Cl_2(g)$ 的解离度 $x_A$。

($p^\ominus = 100$ kPa)



[题解] (1) $SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$

开始时：　0　　$p(SO_2)_0$　　$p(Cl_2)_0$

平衡时：　$p(SO_2Cl_2)$　　$p(SO_2)_0 - p(SO_2Cl_2)$　　$p(Cl_2)_0 - p(SO_2Cl_2)$

则　$p(总) = p(SO_2Cl_2) + p(SO_2)_0 - p(SO_2Cl_2) + p(Cl_2)_0 - p(SO_2Cl_2)$

得　$p(SO_2Cl_2) = 6\ 619$ Pa

反应在 375 K 时

$$K^\ominus(375\ K) = \{[p(SO_2)_0 - p(SO_2Cl_2)]/p^\ominus\} \times \{[p(Cl_2)_0 - p(SO_2Cl_2)]/p^\ominus\}/[p(SO_2Cl_2)/p^\ominus]$$

则　$K^\ominus(375\ K) = 2.725$

$\Delta_r G_m^\ominus(375\ K) = -RT\ln K^\ominus(375\ K) = -3\ 125\ J \cdot mol^{-1}$



(2)　$SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$

平衡时：$n$/mol　$1 - x_A$　　$x_A$　　$x_A$

$\sum n_B = (1 + x_A)$ mol

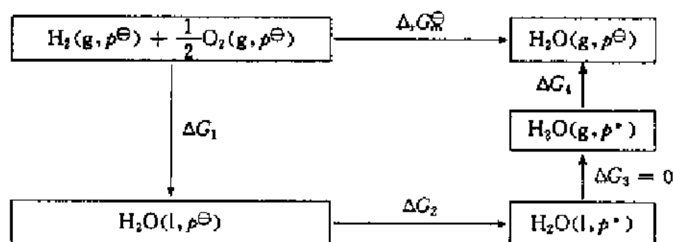
$$K^\ominus(375\ K) = \frac{x_A^2}{1 - x_A^2}(p_{总}/p^\ominus)$$

$$x_A = [K^\ominus/(K^\ominus + p_{总}/p^\ominus)]^{1/2} = 0.854$$

[导引] 本题是先由实验数据，求得反应的标准平衡常数，继而通过物料衡算关系把反应物的平衡转化率与标准平衡常数关联起来，从而求得反应物的平衡转化率。

**例 3** 水在 298.15 K 时的标准摩尔生成吉布斯函数为 $-237.14\ kJ \cdot mol^{-1}$，又知水在 298.15 K 的蒸气压为 3 370 Pa，则反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ —— $H_2O(g)$ 的 $K^\ominus(298\ K)$ 为多少？

[题解]




$\Delta G_1 = \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l, 298.15\ K) = -237.14\ kJ \cdot mol^{-1}$；

$\Delta G_2 \approx 0$

$\Delta G_4 = RT\ \ln\ (p^{\ominus}/p^{*})$

则 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = \Delta G_1 + \Delta G_4 =$

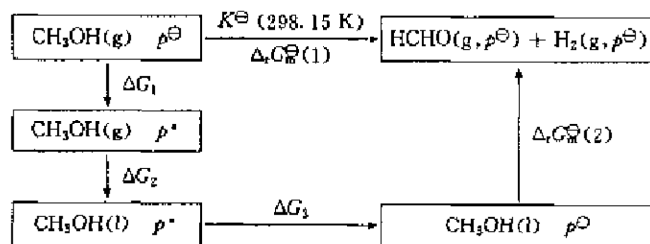
$$-237\ 140\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + 8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298.15\ \text{K}\ \ln\frac{1\times 10^5}{3\ 370} = -228\ 580\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = \exp\frac{228\ 580\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298.15\ \text{K}} = 1.10\times 10^{40}$$

[导引]　为求反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ \text{K})$，则利用 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\ \text{K})$ 及其饱和蒸气压数据设计一个可逆途径来求算。

**例 4**　已知 $\Delta_f G_m^{\ominus}(CH_3OH, l, 298.15\ \text{K}) = -166.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_f G_m^{\ominus}(HCHO, g, 298.15\ \text{K}) = -133.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，且 $CH_3OH(l)$ 在 298.15 K 时的饱和蒸气压力为 16 586.9 Pa，求反应 $CH_3OH(g) = HCHO(g) + H_2(g)$，在 298.15 K时 $K^{\ominus}$。

[题解]




求 $K^{\ominus}$ 实为求 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1)$，

故　$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta_r G_m^{\ominus}(2)$

$\Delta G_3 \approx 0$

$\Delta G_2 = 0$

$\Delta G_1 = \int_{p^{\ominus}}^{p^{*}} V\text{d}p = RT\ \ln\ (p^{*}/p^{\ominus})$

则　$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = RT\ \ln\ (p^{*}/p^{\ominus}) + \Delta_r G_m^{\ominus}(2)$

而　$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = \Delta_f G_m^{\ominus}(HCHO, g, 298.15\ \text{K}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(CH_3OH, l, 298.15\ \text{K}) = 53.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = RT\ \ln\ (p^{*}/p^{\ominus}) + \Delta_r G_m^{\ominus}(2) = (53.4 - 4.45)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 48.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(1)/RT = -19.74$

则　$K^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 2.68\times 10^{-9}$

[导引]　本题与例 3 类似。

**例 5** 对反应 $C_2H_4(g)+H_2(g)$ —— $C_2H_6(g)$，已知数据如表 4-1：

**表 4-1**

| 物 质 | $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K)/(kJ · mol$^{-1}$) | $S_m^\ominus$ (298.15 K)/(J · K$^{-1}$ · mol$^{-1}$) |
| --- | --- | --- |
| $C_2H_4(g)$ | 52.28 | 219.4 |
| $H_2(g)$ | 0 | 130.6 |
| $C_2H_6(g)$ | −84.67 | 229.5 |

反应的 $\sum \nu_B C_{p,mB}$/(J · K$^{-1}$ · mol$^{-1}$) = −28.33 + 0.031 0($T$/K)。

求 400℃时反应的 $K^\ominus$。

［题解］ 298.15 K 时：

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = (-84.67-52.28)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -136.95\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = (229.5-219.4-130.6)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} =$

$-120.5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

400 ℃：

$$\Delta_r H_m^\ominus(673.15\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) + \int_{298.15\ \mathrm{K}}^{673.15\ \mathrm{K}} \sum \nu_B C_{p,m} \mathrm{d}T =$$

$$[-136.95\times10^3 - 28.33\times(673.15-298.15) + 0.031\ 0\times\frac{1}{2}\times(673.15^2-298.15^2)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} =$$

$$-141.93\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(673.15\ \mathrm{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) + \int_{298.15\ \mathrm{K}}^{673.15\ \mathrm{K}} \frac{\sum \nu_B C_{p,m}}{T} \mathrm{d}T =$$

$$[-120.5 - 28.33\ \ln(673.15/298.15) + 0.031(673.15-298.15)]\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} =$$

$$-132.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) =$$

$$[-141.93 - 673.15\times(-132.0)\times10^{-3}]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} =$$

$$-53.09\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\ln K^\ominus(673.15\ \mathrm{K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(673.15\ \mathrm{K})/RT =$$

$$\frac{53.09\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times673.15\ \mathrm{K}} = 9.488$$

$K^\ominus(673.15\ \mathrm{K}) = 1.32\times10^4$

［导引］ 这是由 $\Delta_f H_m^\ominus$(B,β,298.15 K)、$S_m^\ominus$(B,β,298.15 K)及 $C_{p,m}$(B) 等热力学数据求取任意温度下 $K^\ominus(T)$ 的最基本的热力学计算。要熟练掌握该计算程序。

**例 6** 反应 $C(s)+H_2O(g)$ —— $H_2(g)+CO(g)$ 在 1 000 K 及 1 200 K 时的 $K^\ominus$ 分别为 2.472 和 37.58，试计算在此温度范围内反应的平均标准摩尔焓[变]

及 1 100 K 时的 $K^{\ominus}$。

［题解］ $\ln[K^{\ominus}(T_2)/K^{\ominus}(T_1)] = -(\Delta_r H_m^{\ominus}/R)\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

即　$\ln\frac{37.58}{2.472} = -[\Delta_r H_m^{\ominus}/(8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})]\times\left(\frac{1}{1\,200\ \mathrm{K}}-\frac{1}{1\,000\ \mathrm{K}}\right)$

则　$\Delta_r H_m^{\ominus} = 135.8\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\ln[K^{\ominus}(T)/K^{\ominus}(T_1)] = -(\Delta_r H_m^{\ominus}/R)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)$

即　$\ln[K^{\ominus}(1\,100\ \mathrm{K})/2.472] = -\frac{135.8\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}\times\left(\frac{1}{1\,100\ \mathrm{K}}-\frac{1}{1\,000\ \mathrm{K}}\right)$

故　$K^{\ominus}(1\,100\ \mathrm{K}) = 10.91$

［导引］ 该题求反应在 1 000 K～1 200 K 区间的平均摩尔焓[变]，意即把在给定温度区间的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 视为常数，故可利用范特荷夫定积分式直接求取。题目简单，但属最基本的计算。

**例 7**　某反应的标准平衡常数与温度的关系为

$\ln K^{\ominus}(T) = 4.814 - \frac{2\,059}{T/\mathrm{K}}$，试计算该反应在 25 ℃ 时的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

［题解］ $\mathrm{d}\ln K^{\ominus}(T)/\mathrm{d}T = \frac{2\,059}{T^2}$，

$\mathrm{d}\ln K^{\ominus}(T)/\mathrm{d}T = \Delta_r H_m^{\ominus}/RT^2$

则　$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = 8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 2\,059\ \mathrm{K}\times10^{-3} = 17.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

25 ℃　$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}(T) = -RT\left(4.814-\frac{2\,059\ \mathrm{K}}{T}\right) =$

$-8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times 298.15\ \mathrm{K}\times\left(4.814-\frac{2\,059\ \mathrm{K}}{298.15\ \mathrm{K}}\right)\times10^{-3}$

$= 5.185\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

则　$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = [\Delta_r H_m^{\ominus}(T) - \Delta_r G_m^{\ominus}(T)]/T$

$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = \frac{17.12-5.185}{298.15}\times10^3\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} = 40.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

［导引］ 先由 $K^{\ominus} = f(T)$ 关系式结合范特荷夫方程的微分式求 $\Delta_r H_m^{\ominus}$，是常用的方法，但所求 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 已视为与温度无关，再由 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}(T)$，求指定温度下的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$，最终求 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$。

**例 8**　已知 $Br_2(l)$在 25 ℃下的 $p^*(Br_2) = 28\,574$ Pa。

(1) 求反应 $Br_2(l) = Br_2(g)$在 25 ℃下反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$；

(2) 查表得 25 ℃下，$S_m^{\ominus}(Br_2,l) = 152.23\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$S_m^{\ominus}(Br_2,g) =$

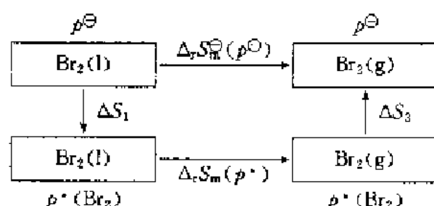
245.46 J · K$^{-1}$ · mol$^{-1}$，求 $Br_2$(l)在 25 ℃下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$。(假设压力的影响可忽略，气体为理想气体)。

[题解] (1) $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}(T)$

而 $K^{\ominus}(T) = p^*(Br_2)/p^{\ominus} = 0.286$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ K) = -RT\ln K^{\ominus}(298.15\ K) = 3\ 101.33\ J \cdot mol^{-1}$




$\Delta_r S_m^{\ominus}(p^{\ominus}) = \Delta S_1 + \Delta_r S_m^{\ominus}(p^*) + \Delta S_3$,

$\Delta S_1 \approx 0$, $\Delta_r S_m(p^*) = \dfrac{\Delta_{vap}H_m}{T}$,

$\Delta S_3 = R\ln(p^*/p^{\ominus})$

则 $\Delta_{vap}H_m = T\Delta_r S_m(p^*) \approx T[\Delta_r S_m^{\ominus}(p^{\ominus}) - R\ln(p^*/p^{\ominus})] =$

$30.884\ kJ \cdot mol^{-1}$

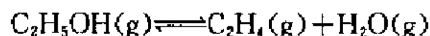
[导引] (i)此题可把相变化 $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$ 视为有纯液体参加的理想气体反应，可应用 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}(T)$，由 $K^{\ominus}$ 与 $Br_2$(l)的饱和蒸气压关系，求得 $K^{\ominus}$ 后，则可求得 $\Delta_r G_m^{\ominus}$；(ii) 由 $\Delta_r S_m(p^*) = \dfrac{\Delta_{vap}H_m^*}{T}$ 可求 $\Delta_{vap}H_m^*$，为求 $\Delta_r S_m(p^*)$ 则需设计一个可逆途径进行计算。

**例 9** 已知各物质在 298.15 K 时的热力学函数数据如表 4-2：

**表 4-2**

| 物　质 | $\Delta_f H_m^{\ominus}$ (B, 298.15 K)/(kJ · mol$^{-1}$) | $S_m^{\ominus}$ (B, 298.15 K)/(J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $C_2H_5OH(g)$ | −235.30 | 282.00 |
| $C_2H_4(g)$ | 52.28 | 219.45 |
| $H_2O(g)$ | −241.80 | 188.74 |

对下列反应：



$$C_2H_5OH(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2O(g)$$

(1) 求 25 ℃时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ (298.15 K)及 $K^{\ominus}$ (298.15 K)；

(2) 试估算 400 K 时的 $K^{\ominus}$ (400 K)。(假定 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为常数)。

[题解] (1)

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B, 298.15\ K) =$

$(52.28\ kJ\cdot mol^{-1})+(-241.8\ kJ\cdot mol^{-1})-$
$(-235.3\ kJ\cdot mol^{-1})=45.78\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K)=\sum_B \nu_B S_m^\ominus(B,298.15\ K)=$
$(219.45\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})+(188.74\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})-$
$(282.0\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})=126.19\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ K)=\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K)=$
$(45.78\times10^3\ J\cdot mol^{-1})-(298.15\ K)\times$
$(126.19\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})=8\ 156\ J\cdot mol^{-1}$

$K^\ominus(298.15\ K)=\exp\{(-8\ 156\ J\cdot mol^{-1})/$
$[(8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})\times(298.15\ K)]\}=3.724\times10^{-2}$

(2)

$$\ln\frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)}=-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{K^\ominus(400\ K)}{3.724\times10^{-2}}=-\frac{45.78\times10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times\left(\frac{1}{400\ K}-\frac{1}{298.15\ K}\right)$$

$K^\ominus(400\ K)=4.10$

［导引］　解(1)是最基本的计算 $K^\ominus$ 的热力学方法；估算 400 K 时的 $K^\ominus$，意为把 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数，可利用范特荷夫方程的定积分式进行计算。

**例 10**　某些冶金厂和化工厂排出的废气中含有毒性气体 $SO_2$，$SO_2$ 在一定条件下可氧化为 $SO_3$，并进一步与水蒸气结合生成酸雾或酸雨，造成对农田、森林、建筑物及人体的危害。

已知 $SO_2(g)$ 和 $SO_3(g)$ 在 298.15 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-300.37\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-370.42\ kJ\cdot mol^{-1}$；298.15 K 时，空气中 $O_2(g)$、$SO_2(g)$ 和 $SO_3(g)$ 的浓度分别为 8.00、$2.00\times10^{-4}$ 和 $2.00\times10^{-6}\ mol\cdot m^{-3}$，问反应 $SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=SO_3(g)$ 能否发生？

**［题解］**　$\ln K^\ominus=-\Delta_r G_m^\ominus/RT$

$$=-\frac{(-370.42+300.37)\times10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times298.15\ K}=28.27$$

则　$K^\ominus(298.15\ K)=1.9\times10^{12}$

$$J^\ominus=\frac{p(SO_3)}{p(SO_2)p(O_2)^{1/2}}(p^\ominus)^{1/2}=\frac{c(SO_3)}{c(SO_2)c(O_2)^{1/2}}(RTc^\ominus/p^\ominus)^{1/2}=$$

$$\frac{2.00\times10^{-6}}{\sqrt{8.00}\times2.00\times10^{-4}}\times\left(\frac{8.314\times298.15\times1.00}{1\times10^5}\right)^{1/2}=22.45\times10^{-3}$$

$J^\ominus<K^\ominus$，$\Delta_r G_m(298.15\ K)<0$

故上述反应能够发生。

［导引］ 此题为利用范特荷夫方程 $\Delta_r G_m(T)=-RT\ln K^{\ominus}(T)+RT\ln J^{\ominus}(T)$ 判断反应方向。即根据 $K^{\ominus}$、$J^{\ominus}$ 的相对大小的比较确定反应方向。

**例 11** 某理想气体反应 $A(g)+2B(g)=\!=\!=Y(g)+4Z(g)$

已知有关数据如表 4-3：

**表 4-3**

| 物质 | $\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$ | $\frac{S_m^{\ominus}(298.15\ K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ | $\frac{C_{p,m}(B)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ |
|---|---|---|---|
| A(g) | −74.84 | 186.0 | 3 |
| B(g) | −241.84 | 188.0 | 14 |
| Y(g) | −393.42 | 214.0 | 11 |
| Z(g) | 0 | 130.0 | 5 |

计算说明：当 A、B、Y 和 Z 的摩尔分数分别为 0.3、0.2、0.3 和 0.2，$T=800$ K，$p=0.1$ MPa 时反应进行的方向。

［题解］

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=\Delta_f H_m^{\ominus}(Y,298.15\ K)+4\Delta_f H_m^{\ominus}(Z,298.15\ K)-\Delta_f H_m^{\ominus}(A,298.15\ K)-2\Delta_f H_m^{\ominus}(B,298.15\ K)=[(-393.42)-(-241.84\times 2)-(-74.84)]\ kJ\cdot mol^{-1}=165.1\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ K)=S_m^{\ominus}(Y,298.15\ K)+4S_m^{\ominus}(Z,298.15\ K)-S_m^{\ominus}(A,298.15\ K)-2S_m^{\ominus}(B,298.15\ K)=(214.0+4\times 130.0-186.0-2\times 188.0)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=172\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)=\sum \nu_B a(B)=0$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)-T\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ K)=165\ 100\ J\cdot mol^{-1}-172.0\ (T/K)\ J\cdot mol^{-1}$$

$$K^{\ominus}(800\ K)=\exp[-(165\ 100-172\times 800)/(8.314\times 800)]=0.018\ 0\approx 0.020\ 0$$

$$J^{\ominus}=\frac{[p(Z)/p^{\ominus}]^4[p(Y)/p^{\ominus}]}{[p(A)/p^{\ominus}][p(B)/p^{\ominus}]^2}=\frac{(0.2\times 10^5\ Pa/10^5\ Pa)^4(0.3\times 10^5\ Pa/10^5\ Pa)}{(0.3\times 10^5\ Pa/10^5\ Pa)(0.2\times 10^5\ Pa/10^5\ Pa)^2}=0.040\ 0$$

$J^{\ominus}>K^{\ominus}$，$A<0$，反应向左进行。

［导引］ 此题也是应用范特荷夫定温方程判断反应方向。

**例 12** 理想气体反应 $2A(g)=\!=\!=Y(g)$

有关数据如表 4-4：

表 4-4

| 物质 | $\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ \text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_m^\ominus(298.15\ \text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ | $\frac{C_{p,m}(\text{B})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ |
|---|---|---|---|
| A(g) | 35 | 250 | 38 |
| Y(g) | 10 | 300 | 76 |

求：(1) 在 310 K，100 kPa 下，A、Y 各为 $y=0.5$ 的气体混合物反应向哪个方向进行？

(2) 欲使反应向上述(1)相反的方向进行，在其他条件不变时：

(i) 改变压力，$p$ 应控制在什么范围？

(ii) 改变温度，$T$ 应控制在什么范围？

(iii) 改变组成，$y_A$ 应控制在什么范围？

［题解］ (1)

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K})=(10-2\times35)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-60\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K})=S_m^\ominus(\text{Y},298.15\ \text{K})-2S_m^\ominus(\text{A},298.15\ \text{K})=$

$$(300-2\times250)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=-200\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\sum\nu_B C_{p,m}(\text{B})=C_{p,m}(\text{Y})-2C_{p,m}(\text{A})=(76-2\times38)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=0$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \text{K})=\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K})-T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K})= \qquad (a)$$

$$(-60\ 000+310\times200)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=2\ 000\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(310\ \text{K})=\exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(310\ \text{K})}{R\times310\ \text{K}}\right]=\exp\left[-\frac{2\ 000}{8.314\times310}\right]=0.46$$

$$J^\ominus(310\ \text{K})=\frac{p(\text{Y})/p^\ominus}{[p(\text{A})/p^\ominus]^2}=\frac{0.5p_{总}/p^\ominus}{(0.5p_{总}/p^\ominus)^2} \qquad (b)$$

因为 $p_{总}=p^\ominus$，所以 $J^\ominus=2.0>K^\ominus$，反应向左进行。

(2) 欲使反应向右进行，需 $J^\ominus<K^\ominus$

(i) 由 $J^\ominus=\dfrac{p^\ominus}{0.5p_{总}}<0.46$，$p_{总}>434.8\ \text{kPa}$

(ii) 由式(a)，两边同除以 $(-RT)$，并令 $\ln K^\ominus>\ln 2.0$：

$$\ln K^\ominus=-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}=\left(-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}+\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}\right)>\ln 2.0 \qquad (c)$$

将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 代入(c)得 $T<291.6\ \text{K}$

(iii) 由式(b)，$J^\ominus=\dfrac{p(\text{Y})/p^\ominus}{[p(\text{A})/p^\ominus]^2}=\dfrac{(1-y_A)p_{总}/p^\ominus}{(y_A p_{总}/p^\ominus)^2}$

代入 $p_{总}=p^\ominus$，得 $J^\ominus=\dfrac{1-y_A}{y_A^2}<K^\ominus=0.46$，解得

$$y_A>0.745$$

［导引］ 本题(1)的解是应用理想气体范特荷夫定温方程判断反应方向，即

由所给热力学数据先求出 $K^{\ominus}$，再由题给条件计算 $J^{\ominus}$，比较二者相对大小，即可判断反应方向；题(2)是考查温度 $T$、压力 $p$、组成 $y_A$ 对平衡的影响，解决温度对平衡的影响实质上是找出 $K^{\ominus}=f(T)$ 的关系式，将 $K^{\ominus}=f(T)$ 与给定的 $J^{\ominus}$ 比较；解决压力、组成对平衡的影响实质是找出 $J^{\ominus}$ 与 $p$ 及 $y_A$ 的关系，即将 $J^{\ominus}=f(T)$、$J^{\ominus}=f(y_A)$ 与给定温度下的 $K^{\ominus}$ 比较。

**例 13** 1 000 K 时，反应 $C(s)+2H_2(g)$ ══ $CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 000\ K)=19\ 397\ J\cdot mol^{-1}$。现有与碳反应的气体，其中含有 $y(CH_4)=0.10$，$y(H_2)=0.80$，$y(N_2)=0.10$。试问：

(1) $T=1\ 000$ K，$p=100$ kPa 时甲烷能否形成？

(2) 在上述条件下，压力需增加到多少，上述合成甲烷的反应才可能进行？(假设气体均为理想气体)。

**[题解]** (1) $C(s)+2H_2(g)$ ══ $CH_4(g)$ $N_2(g)$

$p_B^{eq}$ /kPa $100\times0.8$ $100\times0.1$ $100\times0.1$

$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln\{[p(CH_4)/p^{\ominus}]/[p(H_2)/p^{\ominus}]^2\}=3.85\ kJ\cdot mol^{-1}$

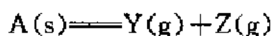
$\Delta_r G_m>0$，反应不能自发形成甲烷。

(2) $\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln[(0.1p/p^{\ominus})/(0.8p/p^{\ominus})^2]\leqslant0$

$p\geqslant161.11$ kPa 时，合成甲烷反应才能自发进行。

**[导引]** 此为有纯固体参加的理想气体反应，注意其标准平衡常数的表示式的写法。

**例 14** 固体化合物 A(s)放入抽空的容器中发生分解反应，生成两种气体 Y(g)和 Z(g)。



$$A(s) = Y(g)+Z(g)$$

25 ℃时测得平衡压力为 66.7 kPa，假设 Y、Z 为理想气体，求反应的标准平衡常数。如果在该温度下容器中只有 Y 和 Z，Y 的压力为 13.3 kPa，为保证不生成固体，问 Z 的压力应如何控制。

**[题解]** $K^{\ominus}=(p_Y^{eq}/p^{\ominus})(p_Z^{eq}/p^{\ominus})=$

$$[(p^{eq}/2\times(1/p^{\ominus})]^2=\left(\frac{66.7}{2}\times\frac{1}{100}\right)^2=0.111$$

$\Delta_r G_m=-RT\ln K^{\ominus}+RT\ln J^{\ominus}<0$

即 $J^{\ominus}<K^{\ominus}$

而 $J^{\ominus}=(p_Y/p^{\ominus})(p_Z/p^{\ominus})$

则 $p_Z<K^{\ominus}(p^{\ominus})^2/p_Y=\frac{0.111}{13.3}(100)^2\ kPa=83.5\ kPa$

即 Z 的压力应控制在 83.5 kPa 以下。

［导引］ 同例13。

**例15** 潮湿 $Ag_2CO_3(s)$在110 ℃下用空气进行干燥，试计算空气中 $CO_2(g)$的分压力应为多少方能避免 $Ag_2CO_3(s)$分解成 $Ag_2O(s)$和 $CO_2(g)$？已知

$Ag_2CO_3(s)$、$Ag_2O(s)$、$CO_2(g)$在298.15 K，100 kPa下的 $S_m^\ominus(B,298.15\ K)/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$分别为167.36、121.75和213.80；$\Delta_f H_m^\ominus(298\ K)/(kJ\cdot mol^{-1})$分别为−501.7、−29.08和−393.46；$C_{p,m}(B,平均)/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$分别为109.6、68.6和40.2。

［题解］ 当空气中 $CO_2(g)$的分压力 $p'(CO_2)$大于110 ℃下的 $Ag_2CO_3(s)$的平衡分解压力 $p(CO_2)$时，即 $p'(CO_2)>p(CO_2)$时，就可避免 $Ag_2CO_3(s)$分解反应



$$Ag_2CO_3(s)=Ag_2O(s)+CO_2(g) \qquad (a)$$

发生；$K^\ominus=p(CO_2)/p^\ominus$。因此，本题的关键是由已知数据计算反应式(a)的 $K^\ominus$，由已知数据：

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)/(kJ\cdot mol^{-1})=(-393.46-29.08)+501.7=78.44$

$\Delta_r S_m^\ominus(B,298.15\ K)/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})=168.19$

$\sum \nu_B C_{p,m}(B)=-0.800\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(383.15\ K)=78.372\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(383.15\ K)=168.0\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(383.15\ K)=14\ 100\ J\cdot mol^{-1}$

$K^\ominus(383.15\ K)=0.011\ 94$

$p(CO_2)=K^\ominus\cdot p^\ominus=0.011\ 94\times100\times10^3\ Pa=1\ 194\ Pa=p(CO_2)$

则　$p'(CO_2)>1\ 194\ Pa$

［导引］ 同例13。

**例16** $HgO(s)$的解离反应为 $2HgO(s)$══$2Hg(g)+O_2(g)$；在420 ℃及450 ℃下反应达平衡时，系统总压力分别为 $5.16\times10^4$ Pa与 $10.8\times10^4$ Pa，求反应 $Hg(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$══$HgO(s)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$及 $\Delta_r S_m^\ominus$。(设反应的 $\sum\nu_B C_{p,m}=0$)

［题解］ $2HgO(s)=2Hg(g)+O_2(g)$

平衡时　　$p(Hg)$　$p(O_2)$

$K^\ominus=[p(Hg)/p^\ominus]^2\cdot[p(O_2)/p^\ominus]$

而　$p_总=p(Hg)+p(O_2)$　　$p(O_2)=\frac{1}{2}p(Hg)$

故　$p(O_2)=\frac{1}{3}p_总$，　$p(Hg)=\frac{2}{3}p_总$

则 $K^\ominus=\left[\frac{2}{3}p_{总}/p^\ominus\right]^2\cdot\left[\frac{1}{3}p_{总}/p^\ominus\right]$

计算 得 420 ℃ $K^\ominus=0.020\ 4$

450 ℃ $K^\ominus=0.160$

据 $\ln[K_2^\ominus/K_1^\ominus]=(\Delta_r H_m^\ominus/R)\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

得 $\Delta_r H_m^\ominus=215\ 988\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

由 450 ℃ $\Delta_r G_m^\ominus(450\ ℃)=-RT\ln K^\ominus(450\ ℃)$

$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus$

解得 $\Delta_r S_m^\ominus=(\Delta_r H_m^\ominus-\Delta_r G_m^\ominus)/T=283.50\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

而 $Hg(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=HgO(s)$的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$

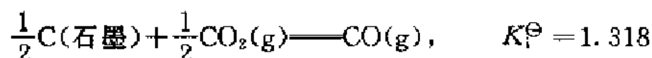
则有 $\Delta_r H_m^\ominus=\frac{1}{2}(-\Delta_r H_m^\ominus)=-107\ 994\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus=\frac{1}{2}(-\Delta_r S_m^\ominus)=-141.75\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

［导引］ (i)所给反应为有纯固体参加的理想气体反应，注意其标准平衡常数表示式的写法；(ii)解题时，要理顺 $2HgO(s)=\!=\!=2Hg(g)+O_2(g)$ 及 $Hg(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=HgO(s)$两反应的标准平衡常数的关系。以及两反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 各自的关系。

## 真题剖析

**题 1** (选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题) 若已知 1 000 K 时，反应



$\frac{1}{2}C(石墨)+\frac{1}{2}CO_2(g)=\!=\!=CO(g)$, $K_1^\ominus=1.318$



$2C(石墨)+O_2(g)=\!=\!=2CO(g)$, $K_2^\ominus=22.37\times10^{40}$

求 $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$, $K_3^\ominus=?$

［题解］ 反应(iii)=反应(ii)$\times\frac{1}{2}$－反应(i)×2

则 $K_3^\ominus=\frac{\sqrt{K_2^\ominus}}{(K_1^\ominus)^2}=\frac{\sqrt{22.37\times10^{40}}}{1.318^2}=2.723\times10^{20}$

［剖析］ 应该注意，标准平衡常数 $K^\ominus$ 的量值与反应的计量方程有关。同一个反应当其计量方程加倍(或减倍)时，则其标准平衡常数是原计量方程的标准平衡常数的增加倍数的乘方(或减小倍数的开方)；而当两个计量方程相加(或相减)得到第三个计量方程时，则得到的第三个计量方程的标准平衡常数是前两个

计量方程的标准平衡常数相乘(或相除)。

**题 2** (选自天津大学 1999 年考研试题)已知理想气体反应:$N_2(g)+O_2(g) = 2NO(g)$在 25 ℃,此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r S_m^\ominus$ 分别为 180.50 kJ·mol$^{-1}$和 24.81 J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$,已知上述反应的 $\Delta_r C_{p,m}=0$。

(1) 求当上述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 125.52 kJ·mol$^{-1}$时,反应温度为多少?

(2) 求反应 $NO(g) = \frac{1}{2}N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$在(1)所求温度下的 $K^\ominus$;

(3) 在题(1)的温度下,若反应开始时只有氮气与氧气,且其物质的量比为 1 : 1,求氮的平衡转化率。

[题解] (1) $\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(T)-T\Delta_r S_m^\ominus(T)$

由于 $\Delta_r C_{p,m}=0$,故有 $\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})$,$\Delta_r S_m^\ominus(T)=\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K})$,则

$$T=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})-\Delta_r G_m^\ominus(T)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K})}=\frac{180.50-125.52}{24.81\times10^{-3}}\text{ K}=2\,216\text{ K}$$

(2) 由 $\Delta_r G_m^\ominus(T)=-RT\ln K^\ominus(T)$

得 $$\ln K^\ominus(T)=-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT}=-\frac{125.52\times10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times2\,216\text{ K}}$$

解得 $$K^\ominus=1.10\times10^{-3}$$

但这是 $N_2(g)+O_2(g) = 2NO(g)$在 2 216 K 时的标准平衡常数。

而 $NO(g) = \frac{1}{2}N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$在 2 216 K 时的标准平衡常数 $K^{\ominus\prime}=\left(\frac{1}{K^\ominus}\right)^{1/2}=30.15$

| (3) | | $N_2(g)+$ | $O_2(g) =$ | $2NO(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 开始时 | $n$/mol: | 1 | 1 | 0 |
| 平衡时 | $n^{eq}$/mol: | $1-x_A$ | $1-x_A$ | $2x_A$ |

$$n_{总}^{eq}=(1-x_A)+(1-x_A)+2x_A=2$$

$$K^\ominus=\frac{(2x_A p/p^\ominus)^2}{[(1-x_A)p/p^\ominus]^2}=\frac{4x_A^2}{(1-x_A)^2}$$

解得 $x_A=0.016\,3$

[剖析] (i) $\Delta_r C_{p,m}=0$,表明 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可视为与 $T$ 无关的常数,但 $\Delta_r G_m^\ominus$ 则仍和 $T$ 有关;(ii)注意 $K^\ominus$ 与计量方程的对应关系;(iii) $K^\ominus$ 的重要应用之一是计算反应物的平衡转化率及平衡组成,计算时通常涉及到根据反应的计量方程列出反应达平衡时的物料衡算式。

**题 3** (选自哈尔滨工业大学 2000 年考研试题)将丁烯脱氢制取丁二烯的反应如下:



$$C_4H_8(g) = C_4H_6(g) + H_2(g)$$

各物质在 298.15 K 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ 的数值见表 4-5。

**表 4-5**

| 物质 | $\Delta_f H_m^\ominus/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$ | $S_m^\ominus/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$ |
|---|---|---|
| $C_4H_8(g)$ | −0.125 | 305.3 |
| $C_4H_6(g)$ | 110.06 | 278.5 |
| $H_2(g)$ | 0 | 130.6 |

(1) 计算该反应 298.15 K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$；

(2) 计算该反应 298.15 K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$；

(3) 计算该反应 830.15 K 的 $K^\ominus$（假定该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变）；

(4) 为提高丁烯的转化率，在反应时加入惰性气体水蒸气。若反应开始时，丁烯与水蒸气物质的量之比为 1∶15，反应在 830.15 K，202.65 kPa 条件下进行，$C_4H_8(g)$的平衡转化率为多少？

［题解］ (1) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{B}, 298.15\ \mathrm{K}) =$
$[110.06-(-0.125)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} =$
$110.19\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(\mathrm{B}, 298.15\ \mathrm{K}) =$
$(130.6+278.5-305.3)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} =$
$103.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) =$
$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) - 298.15\ \mathrm{K} \times \Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) =$
$(110.19 - 298.15\times 103.8\times 10^{-3})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 79.26\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

由 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = -298.15\, R \ln K^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$

$$\ln K^\ominus(298.15\ \mathrm{K}) = -\frac{79.26\times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{298.15\ \mathrm{K}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$$

解得 $K^\ominus = 1.278\times 10^{-14}$

(3) 由
$$\ln\frac{K^\ominus(830.15\ \mathrm{K})}{K^\ominus(298.15\ \mathrm{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})}{R}\left(\frac{1}{298.15\ \mathrm{K}} - \frac{1}{830.15\ \mathrm{K}}\right) = \frac{110.19\times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298.15\ \mathrm{K}} - \frac{1}{830.15\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $K^\ominus(830.15\ \mathrm{K}) = 3.07\times 10^{-2}$

(4)



| | | $C_4H_8(g)$ = | $C_4H_6(g)$ + | $H_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 开始时 | $n/\mathrm{mol}$： | 1 | 0 | 0 |
| 平衡时 | $n^{eq}/\mathrm{mol}$： | $1-x_A$ | $x_A$ | $x_A$ |

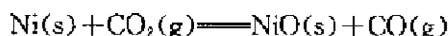
平衡时 $\sum n^{eq} = [(1-x_A) + x_A + x_A + 15]\ \mathrm{mol} = (16 + x_A)\ \mathrm{mol}$

$$K^{\ominus}(830.15\ \mathrm{K})=\frac{\left(\frac{x_A}{16+x_A}p/p^{\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-x_A}{16+x_A}\right)p/p^{\ominus}}=3.07\times10^{-2}$$

代入 $p=202.65$ kPa，解得 $C_4H_8(g)$的平衡转化率 $x_A=0.389$

［剖析］ 本题从物质的热力学数据 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$、$S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$出发计算反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$及 $\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$，继而算出 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$，并算得 $K^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})$；再忽略温度对 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 的影响，由范特荷夫方程算出 830.15 K 时的 $K^{\ominus}(830.15\ \mathrm{K})$，最后利用 $K^{\ominus}(830.15\ \mathrm{K})$，计算 $C_4H_8(g)$脱氢制取丁二烯时，$C_4H_8(g)$的平衡转化率。比较全面考察了标准平衡常数的热力学计算及其应用。这一整套热力学计算的思路，是必须掌握的重点内容。

**题 4** （选自哈尔滨工业大学 1999 年考研试题）在 1 500 K 下，金属 Ni 上存在的总压为 101.325 kPa 的 CO(g)和 $CO_2(g)$混合气体，可能进行的反应为：



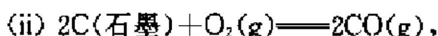
$$Ni(s)+CO_2(g)=\!=\!=NiO(s)+CO(g)$$

为了不使 Ni(s)被氧化，在上述混合气体中 $CO_2(g)$的分压力 $p(CO_2)$不得大于多大的压力？已知下列反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度 $T$ 的关系为：



(i) $2Ni(s)+O_2(g)=\!=\!=2NiO(s)$，

$\Delta_r G_{m,i}^{\ominus}=(-489.1+0.191\ 7\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$



(ii) 2C(石墨)$+O_2(g)=\!=\!=2CO(g)$，

$\Delta_r G_{m,ii}^{\ominus}=(-223.0-0.175\ 3\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$



(iii) C(石墨)$+O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$，

$\Delta_r G_{m,iii}^{\ominus}=(-394.0-0.84\times10^{-3}T/\mathrm{K})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

［题解］ 可能进行的反应＝反应(i)$\times\frac{1}{2}$＋反应(ii)$\times\frac{1}{2}$－反应(iii)

故，可能进行的反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=\frac{1}{2}\times\Delta_r G_{m,i}^{\ominus}+\frac{1}{2}\times\Delta_r G_{m,ii}^{\ominus}-\Delta_r G_{m,iii}^{\ominus}$

则 $$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=\left[\frac{1}{2}\times(-489.1+0.191\ 7\ T/\mathrm{K})+\frac{1}{2}\times(-223.0-0.175\ 3\ T/\mathrm{K})-(-394.0-0.84\times10^{-3}\ T/\mathrm{K})\right]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=(37.9+0.011\ 7\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

得 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 500\ \mathrm{K})=55.45\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

由 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=-RT\cdot\ln K^{\ominus}(T)$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 500\ \mathrm{K})=-1\ 500\ \mathrm{K}\times R\ln K^{\ominus}(1\ 500\ \mathrm{K})$

$$55.45\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1\ 500\ \text{K}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln K^{\ominus}(1\ 500\ \text{K})$$

解得　$K^{\ominus}(1\ 500\ \text{K}) = 0.011\ 7$

而　$$J^{\ominus}(1\ 500\ \text{K}) = \frac{p(\text{CO})/p^{\ominus}}{p(\text{CO}_2)/p^{\ominus}} = \frac{101.325\ \text{kPa} - p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO}_2)}$$

为使可能进行的反应不发生，则根据范特荷夫定温方程

$$\Delta_r G_m(1\ 500\ \text{K}) = -RT\ln K^{\ominus}(1\ 500\ \text{K}) + RT\ln J^{\ominus}(1\ 500\ \text{K})$$

$J^{\ominus} > K^{\ominus}$，$\Delta_r G_m(1\ 500\ \text{K}) > 0$ 才行。

故　$$\frac{101.325\ \text{kPa} - p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO}_2)} > 0.011\ 7$$

即 $p(\text{CO}_2)$ 不得大于 100.15 kPa。

［剖析］ 本题所给反应是理想气体与纯固体的多相反应。(i)先由给定的三个反应 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度 $T$ 的关系式通过线性组合求出可能发生的反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 500\ \text{K})$，进而求出 $K^{\ominus}(1\ 500\ \text{K})$；(ii)再列出 $J^{\ominus}(1\ 500\ \text{K})$ 的表达式，此时应注意对有纯固体参加的多相反应 $J^{\ominus}(1\ 500\ \text{K})$ 的表达式，式中只出现气体的分压；(iii)最后根据范特荷夫定温方程，确定防止可能进行的反应发生，$\text{CO}_2$(g)分压的最大值。

**题 5** （选自中国科技大学 1999 年考研试题）已知反应：$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH(g)} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 在 457.4 K 时 $K^{\ominus} = 0.36$，本反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$，$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = 6.150\times 10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，求 500 K 时的 $K^{\ominus}$。

［题解］ 由范特荷夫方程

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

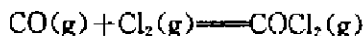
代入已知数据

$$\ln\frac{K^{\ominus}(500\ \text{K})}{0.36} = \frac{6.150\times 10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{457.4\ \text{K}} - \frac{1}{500\ \text{K}}\right)$$

解得　$K^{\ominus}(500\ \text{K}) = 1.43$

［剖析］ 由于反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$，故 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 可视为与温度 $T$ 无关的常数，于是可直接应用范特荷夫方程的定积分式求解。题目比较简单，但属于基本要求中的重点内容，也是考研试题的热点。

**题 6** （选自大连理工大学 2000 年考研试题）已知下列反应在 373 K 时，$K^{\ominus} = 1.25\times 10^8$



$$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$$

(1) 已知上述反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}(373\ \text{K}) = -125.52\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，求 $\text{COCl}_2$(g)的解离反应在 373 K 下的 $\Delta_r H_m^{\ominus} =$ ______；

(2) 设反应的 $\sum\nu_B C_{p,m} = 0$，且反应开始时系统中只有 $\text{COCl}_2$(g)，则保持系

统压力 200 kPa 的条件下，若要 $COCl_2(g)$ 的解离度为 0.001，则反应温度为______（$p^\ominus=100$ kPa）。

［题解］（1）已知 $COCl_2(g)$ 的合成反应 $K^\ominus(373\ \text{K})=1.25\times10^8$，则其解离反应的 $K^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=\dfrac{1}{K^\ominus(373\ \text{K})}=\dfrac{1}{1.25\times10^8}=0.8\times10^{-8}$

故 $COCl_2$ 解离反应的

$\Delta_r G_m^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=-RT\ln K^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=$

$-8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times373\ \text{K}\ln(0.8\times10^{-8})=$

$57\ 816.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

而解离反应的

$\Delta_r S_m^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=-\Delta_r S_m^\ominus(373\ \text{K})=125.52\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

所以解离反应

$\Delta_r H_m^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=\Delta_r G_m^{\ominus\prime}(373\ \text{K})+373\ \text{K}\times\Delta_r S_m^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=$

$57\ 816.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}+373\ \text{K}\times125.52\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=$

$104\ 635\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

（2）　$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g)+Cl_2(g)$

| | | $COCl_2(g)$ | $CO(g)$ | $Cl_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| 开始 | $n$/mol： | 1 | 0 | 0 |
| 平衡 | $n^{eq}$/mol： | 1−0.001 | 0.001 | 0.001 |

平衡　$\sum n^{eq}/\text{mol}=1-0.001+0.001+0.001=1+0.001$

$$K^{\ominus\prime}(T)=\frac{[p(CO)/p^\ominus][p(Cl_2)/p^\ominus]}{p(COCl_2)/p^\ominus}=\frac{\left(\dfrac{0.001}{1.001}p/p^\ominus\right)^2}{\dfrac{1-0.001}{1.001}(p/p^\ominus)}$$

代入 $p=200$ kPa，解得 $K^{\ominus\prime}(T)=2\times10^{-6}$

因解离反应的 $\Delta_r C_{p,m}=0$，即 $\Delta_r H_m^{\ominus\prime}$ 与温度无关，则由范特荷夫方程得

$$\ln\frac{K^{\ominus\prime}(T)}{K^{\ominus\prime}(373\ \text{K})}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus\prime}}{R}\left(\frac{1}{373\ \text{K}}-\frac{1}{T}\right)$$

代入 $K^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=0.8\times10^{-8}$　$K^{\ominus\prime}(T)=2\times10^{-6}$

$\Delta_r H_m^{\ominus\prime}(373\ \text{K})=104\ 635\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

解得　$T=446$ K

［剖析］ 解本题除要正确应用一些最基本的热力学公式外，关键还在于要把 $COCl_2(g)$ 的解离反应与合成反应的标准平衡常数的关系（互为倒数，即 $K^{\ominus\prime}(T)=\dfrac{1}{K^\ominus(T)}$）以及热力学函数变化值的关系（正、负号相反，如 $\Delta_r S_m^{\ominus\prime}(T)=-\Delta_r S_m^\ominus(T)$，$\Delta_r H_m^{\ominus\prime}(T)=-\Delta_r H_m^\ominus(T)$，$\Delta_r G_m^{\ominus\prime}(T)=-\Delta_r G_m^\ominus(T)$）理顺，这是是否得到正确结果的关键所在，稍不留神就会铸成错误。（注：本题与四川大学

2000 年考研试题类似)。

**题 7** (选自吉林大学 2000 年考研试题,编者对原题做了规范化处理)在 200 K~400 K,反应 $NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g)$ 的标准平衡常数与温度 $T$ 的关系为

$$\lg K^{\ominus} = 16.2 - \frac{9\ 127}{T/\mathrm{K}}$$

(1) 计算 300 K 时,反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$、$\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$;

(2) 在 300 K 时,若反应开始只有 $NH_4Cl(s)$ 放在一真空容器内,求平衡时 $HCl(g)$ 的分压;

(3) 求(2)中反应平衡系统的自由度数。

[**题解**] (1) 若视 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与温度无关,可视为常数,则

$\Delta_r H_m^{\ominus} = 2.303 \times 9\ 127\ \mathrm{K} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} = 174\ 756\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

300 K 时,由 $K^{\ominus} = f(T)$ 关系式,代入 $T = 300$ K,得 $K^{\ominus} = 5.98 \times 10^{-15}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(300\ \mathrm{K}) = -RT \ln K^{\ominus}(300\ \mathrm{K}) = -8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K} \ln(5.98 \times 10^{-15}) = 81\ 686\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(300\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^{\ominus}(300\ \mathrm{K}) - 300\ \mathrm{K} \times \Delta_r S_m^{\ominus}(300\ \mathrm{K})$

则 $\Delta_r S_m^{\ominus}(300\ \mathrm{K}) = 310.2\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

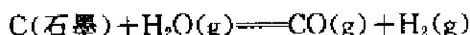
(2) $K^{\ominus} = \left[\dfrac{p(NH_3)}{p^{\ominus}} \times \dfrac{p(HCl)}{p^{\ominus}}\right] = \left[\dfrac{p(HCl)}{p^{\ominus}}\right]^2 = 5.98 \times 10^{-15}$

解得 $p(HCl) = 7.73 \times 10^{-3}$ Pa

(3) $f' = C - \phi + 1 = S - R - R' - \phi + 1 = 3 - 1 - 1 - 2 + 1 = 0$

[**剖析**] (i)所给反应为纯固体与理想气体的反应,注意其标准平衡常数表示式的表示法;(ii)本题与相律相结合,求得 $f' = 0$,系统建立平衡后,已无可以自由改变的强度变量。

**题 8** (选自华南理工大学 1999 年考研试题,编者对原题做了规范化处理)将石墨和水各 1 mol 放入密闭容器中进行反应



$$C(石墨) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$$

在 1 000 K 和 101.325 kPa 时,测得平衡气体组成:$y(H_2) = 0.457\ 7$,$y(H_2O, g) = 0.084\ 6$,求:

(1) 1 000 K 时的 $K^{\ominus}$;

(2) 1 000 K,110 kPa 时,水的平衡转化率;

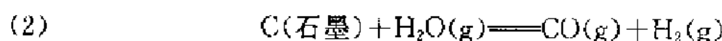
(3) 已知 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})$ 为 131.8 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,并假定其不随温度而变化,计算 1 200 K 时,反应的 $K^{\ominus}$。

[题解]

(1) $$K^{\ominus}(1\,000\ \mathrm{K})=\frac{[p(\mathrm{CO})/p^{\ominus}]\times[p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus}]}{p(\mathrm{H_2O,g})/p^{\ominus}}=\frac{[y(\mathrm{CO})p/p^{\ominus}]^2}{y(\mathrm{H_2O,g})/p^{\ominus}}=$$

$$\frac{\left(0.457\,7\times\dfrac{101.325}{100}\right)^2}{0.084\,6\times\dfrac{101.325}{100}}=2.509$$

(2)



$$\mathrm{C(石墨)+H_2O(g)=\!=\!=CO(g)+H_2(g)}$$

开始时 $n$ /mol： 1 0 0

平衡时 $n^{\mathrm{eq}}$ /mol： $1-x_B$ $x_B$ $x_B$

$$\sum n^{\mathrm{eq}}/\mathrm{mol}=1-x_B+x_B+x_B=1+x_B$$

$$K^{\ominus}(1\,000\ \mathrm{K})=\frac{\left(\dfrac{x_B}{1+x_B}p/p^{\ominus}\right)^2}{\dfrac{1-x_B}{1+x_B}p/p^{\ominus}}=2.509$$

解得 $x_B=0.834$，即 $\mathrm{H_2O(g)}$的平衡转化率。

(3) $$\ln\frac{K^{\ominus}(1\,200\ \mathrm{K})}{K^{\ominus}(1\,000\ \mathrm{K})}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{1\,000\ \mathrm{K}}-\frac{1}{1\,200\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $K^{\ominus}(1\,200\ \mathrm{K})=35.23$

[剖析] 本题为纯固体与理想气体的反应，注意反应的标准平衡常数表示式的写法。

**题 9** (选自东北大学 1999 年考研试题，编者对原题做了规范化处理) 工业上用 $\mathrm{CH_3OH}$ 和空气混合物通过银催化剂制取甲醛，反应温度为 227 ℃，压力为 101.3 kPa，在反应过程中银会逐渐失去光泽，有一部分成粉末。试利用下列数据判断是否银被氧化成 $\mathrm{Ag_2O}$? 设氧在混合气体中的体积分数 $\varphi(\mathrm{O_2})=0.21$。

$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{Ag_2O},298.15\ \mathrm{K})=-30\,585\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$S_m^{\ominus}(\mathrm{Ag_2O},298.15\ \mathrm{K})=121.7\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$S_m^{\ominus}(\mathrm{Ag},298.15\ \mathrm{K})=42.175\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

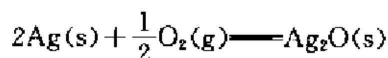
$S_m^{\ominus}(\mathrm{O_2})=207\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{Ag_2O})=65.7\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{Ag})=26.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{O_2})=31.4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

[题解] Ag 的氧化反应为



$$\mathrm{2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=Ag_2O(s)}$$

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298.15\ \text{K}) =$

$[-30\ 585 - 0 - 0]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -30\ 585\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B}, 298.15\ \text{K}) =$

$(121.7 - 2\times 42.175 - \frac{1}{2}\times 207)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} =$

$-66.15\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K}) - 298.15\ \text{K}\times\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K}) =$

$[-30\ 585 - 298.15\times(-66.15)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} =$

$-10\ 877\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

由 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \text{K}) = -RT\ln K^\ominus(298.15\ \text{K})$

$-10\ 877\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\ \text{K}\ln K^\ominus(298.15\ \text{K})$

解得 $K^\ominus(298.15\ \text{K}) = 80.66$

又反应的

$\sum \nu_B C_{p,m}(\text{B}) = (65.7 - 2\times 26.8 - \frac{1}{2}\times 31.4)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} =$

$-3.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

则 $\Delta_r H_m^\ominus(500.15\ \text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K}) + \int_{298.15\ \text{K}}^{500\ \text{K}} \sum \nu_B C_{p,m}(\text{B})\text{d}T =$

$-30\ 585 + [-3.6\times(500\ \text{K} - 298\ \text{K})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} =$

$-31\ 157.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(500.15\ \text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \text{K}) + \int_{298.15\ \text{K}}^{500.15\ \text{K}} \frac{\sum C_{p,m}(\text{B})}{T}\text{d}T =$

$\left[-66.15 + \left(-3.6\ln\frac{500.15\ \text{K}}{298.15\ \text{K}}\right)\right]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} =$

$-68.05\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

则 $\Delta_r G_m^\ominus(500.15\ \text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(500.15\ \text{K}) - 500.15\ \text{K}\Delta_r S_m^\ominus(500.15\ \text{K}) =$

$[-31\ 157.8 - 500.15\ \text{K}\times(-68.05)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} =$

$2\ 847.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

由 $\Delta_r G_m^\ominus(500.15\ \text{K}) = -500.15\ \text{K}\ R\times\ln K^\ominus(500.15\ \text{K})$

代入 $\Delta_r G_m^\ominus(500.15\ \text{K}) = 2\ 847.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，解得 $K^\ominus(500.15\ \text{K}) = 1.984$

而 $J^\ominus(500.15\ \text{K}) = \frac{1}{(p(\text{O}_2)/p^\ominus)^{1/2}} = \frac{1}{(\varphi p/p^\ominus)^{1/2}} =$

$\frac{1}{(0.21\times 101.3/100)^{1/2}} = 2.168$

$J^\ominus(500.15\ \text{K}) > K^\ominus(500.15\ \text{K})$

故生成的粉末不是催化剂 Ag 被氧化。

〔剖析〕 本题的主要特点是考虑了 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 与温度的关系。按部就班地进行了热力学的常规计算，最终由范特荷夫方程判断反应方向。本题所给反应亦是纯固体与理想气体的反应。

## 综合练习题

**一、是非题**

**下列各题中的叙述是否正确?正确的在题后括号内画"√",错误的画"×":**

1. 某一反应在定温、定压且无非体积功的条件下，当该反应的 $\Delta_r G_m < 0$ 时，则该反应能正向进行。(  )

2. 某一反应在定温、定压且无非体积功的条件下，当该反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 大于分压熵 $J^{\ominus}$ 时，则该反应能正向进行。(  )

3. 任何一个化学反应都可以用 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 来判断反应的方向。(  )

4. 因为 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K^{\ominus}(T)$，所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 是在温度 $T$ 时，化学反应达到平衡状态时的吉布斯函数变。(  )

5. 某一反应在定温、定压且无非体积功的条件下，当该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 1$ 时，则该反应已经达到平衡。(  )

6. 如果某一化学反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$，该反应的 $K^{\ominus}$ 随着温度升高而减小。(  )

7. 对理想气体反应：$0 = \sum_B \nu_B B$，在定温定压下 $\sum_B \nu_B > 0$ 时，随着惰性气体的加入而平衡向左移动。(  )

8. 标准平衡常数改变了，平衡一定会移动。反之，平衡移动了，标准平衡常数也一定会改变。(  )

9. 如果某一化学反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度变化，那么其 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 也不随温度变化，但是其 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 却与温度有关。(  )

10. 对于真实气体混合物的反应，该反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 仅仅是温度的函数。(  )

11. 定温定压且不涉及非体积功条件下，一切吸热且熵减小的反应，均不能自动发生。(  )

12. 理想气体反应，等温等容条件下添加惰性组分时，平衡将向体积减小的方向移动。(  )

**二、选择题**

**选择正确答案的编号，填在各题后的括号内：**

1. $PCl_5$的分解反应 $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 在473 K 达到平衡时

$PCl_5(g)$有48.5%分解;在573 K达到平衡时,有97%分解,则此反应是(　　)。

(A) 吸热反应

(B) 放热反应

(C) 反应的标准摩尔焓变为零的反应

(D) 在这两个温度下标准平衡常数相等的反应

2. 设有理想气体反应$A(g)+B(g)$══$C(g)$,在温度$T$,体积$V$的容器中,三个组分的分压分别为$p_A$、$p_B$、$p_C$时达到平衡,如果在$T$、$V$恒定时,注入物质的量为$n_d$的惰性组分D(g),则平衡将(　　)。

(A) 向右移动　(B) 向左移动　(C) 不移动　(D) 不能确定

3. 设反应$aA(g)$══$yY(g)+zZ(g)$,在101.325 kPa、300 K下,A的转化率是600 K的2倍,而且在300 K下系统压力为101 325 Pa的转化率是2×101 325 Pa的2倍,故可推断该反应(　　)。

(A) 标准平衡常数与温度、压力成反比

(B) 是一个体积增加的吸热反应

(C) 是一个体积增加的放热反应

(D) 标准平衡常数与温度成正比,与压力成反比

4. 将20 g的$CaCO_3(s)$和60 g的$CaCO_3(s)$分别放入抽真空、同容积的A容器和B容器中,且与同一定温热源相接触,达到化学平衡时$CaCO_3(s)$部分分解为$CaO(s)$和$CO_2(g)$,若忽略固体体积,则两容器中$CaCO_3(s)$的分解量为(　　)。

(A) A容器中的多　(B) B容器中的多　(C) 一样多　(D) 不确定

5. 理想气体反应$N_2O_5(g)$══$N_2O_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$的$\Delta_r H_m^\ominus$为41.84 kJ·mol$^{-1}$,$\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)=0$。要增加$N_2O_4(g)$的产率可以(　　)。

(A) 降低温度　　(B) 提高温度

(C) 提高压力　　(D) 定温定容加入惰性气体

6. 影响任意一个化学反应的标准平衡常数值的因素为(　　)。

(A) 催化剂　(B) 温度　(C) 压力

7. 有二个反应:①$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$══$SO_3(g)$, $K_1^\ominus$;

②$2SO_2(g)+O_2(g)$══$2SO_3(g)$, $K_2^\ominus$;

则$K_1^\ominus$与$K_2^\ominus$的关系是(　　)。

(A) $K_1^\ominus=K_2^\ominus$　(B) $(K_1^\ominus)^2=K_2^\ominus$　(C) $K_1^\ominus=(K_2^\ominus)^2$

8. 已知反应$2NH_3$══$N_2+3H_2$的标准平衡常数为0.25。同一条件下反应

$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2$══$NH_3$的标准平衡常数为(　　)。

(A) 4　　(B) 0.5　　(C) 2　　(D) 1

9. 对于化学反应 $K^{\ominus}$ 与 $T$ 的关系中，正确的是(　　)。

(A) 若 $\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，$T$ 增加，$K^{\ominus}$ 增加

(B) 若 $\Delta_r H_m^{\ominus}<0$，$T$ 增加，$K^{\ominus}$ 增加

(C) $\Delta_r H_m^{\ominus}>0$ 或 $\Delta_r H_m^{\ominus}<0$，$T$ 变而 $K^{\ominus}$ 不变

10. 温度升高时，固体氧化物的分解压力(分解反应是吸热反应)(　　)。

(A) 降低　　(B) 增大　　(C) 恒定　　(D)无法确定

11. 反应 $2NO(g)+O_2(g)$══$2NO_2(g)$是放热的，当反应在某温度、压力下达平衡时，若使平衡向右移动，则应采取的措施是(　　)。

(A) 降低温度和减小压力　　(B) 降低温度和增大压力

(C) 升高温度和减小压力　　(D) 升高温度和增大压力

12. 已知纯理想气体反应：$aA+bB$══$yY+zZ$，已知 $\sum_B \nu_B>0$，则对于该反应，定温定压下添加惰性组分，平衡将(　　)。

(A) 向左移动　(B) 不移动　　(C) 向右移动

13. 下列措施中肯定使理想气体反应的标准平衡常数改变的是(　　)。

(A) 增加某种产物的浓度　　(B) 加入反应物

(C) 加入惰性气体　　(D) 改变反应温度

(E) 增加系统的压力

14. 在刚性密闭容器中，理想气体反应 $A(g)+B(g)$══$Y(g)$达平衡，若在定温下加入一定量的惰性气体，平衡(　　)。

(A) 向右移动　(B) 向左移动　(C) 不移动　　(D) 无法确定

**三、填空题**

**在以下各小题的"______"处填上答案：**

1. 反应：$2CH_4(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2CH_3OH(g)$在400 K 时的 $K^{\ominus}(400\ K)=1.18\times10^{10}$，则反应：$CH_3OH(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$的 $K^{\ominus}(400\ K)=$______。

2. 在温度 $T$ 时将 $NH_4HS(s)$置于抽空的容器中，当反应 $NH_4HS(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$达到平衡时，测得总压力为 $p$，则反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}=$______。

3. 298.15 K 时，反应 $CuSO_4\cdot 5H_2O(s)=CuSO_4(s)+5H_2O(g)$的 $K^{\ominus}=10^{-5}$，则此时平衡的水蒸气的分压力为______。

4. 732 K 时，反应 $NH_4Cl(s)=NH_3(g)+HCl(g)$的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为 $-20.8$ kJ·

$mol^{-1}$，$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为154 kJ·$mol^{-1}$，则反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ = ______ J·$K^{-1}$·$mol^{-1}$。

5. 在定温下，向体积为 $V$ 的真空容器内通入1 mol 的 $A_2(g)$和3 mol 的 $B_2(g)$，进行 $A_2(g)+B_2(g)$══$2AB(g)$的反应，达到平衡时，测得生成的 AB(g)的物质的量为 $n$，若再通入2 mol 的 $A_2(g)$，测得平衡时 AB(g)的物质的量为 $2n$，则上述反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ = ______。

6. 某气相反应 A ══ Y+Z 是吸热反应，在25 ℃时其标准平衡常数 $K^{\ominus}$ = 1，则25 ℃时反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ ______ 0，此反应在40 ℃时的 $K^{\ominus}$ ______ 25 ℃时的 $K^{\ominus}$。（选填"＞"，"＝"，"＜"）

7. 某一温度下，反应 $C(s)+O_2(g)$══$CO_2(g)$的标准平衡常数为 $K_1^{\ominus}$，反应 $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$══$CO_2(g)$的标准平衡常数为 $K_2^{\ominus}$，则同样温度下反应$2C(s)+O_2(g)$══$2CO(g)$的标准平衡常数 $K_3^{\ominus}$ 与 $K_1^{\ominus}$ 和 $K_2^{\ominus}$ 的关系是 $K_3^{\ominus}$ = ______。

8. 对于化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$，其标准平衡常数的定义是 $K^{\ominus} \overset{def}{=}$ ______，式中 $\Delta_r G_m^{\ominus} \overset{def}{=}$ ______，称为______。

9. 723 ℃时反应 $Fe(s)+CO_2(g)$══$FeO(s)+CO(g)$的 $K^{\ominus}$ =1.82，若气相 $y(CO_2)=0.65$，$y(CO)=0.35$，则反应将______。（选填"向左进行"、"向右进行"、"达到平衡"）。

10. 写出标准平衡常数的定义式：______，写出标准平衡常数与温度的关系式(范特荷夫方程式)______。

11. 根据理论分析填表4-6(选填"向左"或"向右")

表4-6

| | 平衡移动方向 | | |
|---|---|---|---|
| | 升高温度（$p$不变） | 加入惰性气体（$T,p$不变） | 升高总压力（$T$不变） |
| 放热 $\sum \nu_B(g)>0$ | | | |
| 吸热 $\sum \nu_B(g)<0$ | | | |
| 吸热 $\sum \nu_B(g)>0$ | | | |

12. 反应 $C(s)+H_2O(g)$══$CO(g)+H_2(g)$，在400 ℃时达到平衡，$\Delta_r H_m^{\ominus}$ = 133.5 kJ·$mol^{-1}$，为使平衡向右移动，可采取的措施有(1)______；(2)______；(3)______；(4)______；(5)______。

**四、计算题**

1. 已知反应在800 K 时进行：$A(s)+4B(g)$══$3Y(s)+4Z(g)$，有关数据如表4-7：

表4-7

| 物质 | $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$ | $S_m^\ominus(298.15\ K)$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $C_{p,m}(298 \sim 800\ K)$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| A(s) | −1 116.71 | 151.46 | 193.00 |
| B(g) | 0 | 130.58 | 28.33 |
| Y(s) | 0 | 27.15 | 30.88 |
| Z(g) | −241.84 | 188.74 | 36.02 |

(1) 计算表4-8中的数据：

表4-8

| 温度 | $\Delta_r H_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$ | $\Delta_r S_m^\ominus$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta_r G_m^\ominus$ / $kJ \cdot mol^{-1}$ | $K^\ominus$ |
|---|---|---|---|---|
| 298.15 K | | | | |
| 800 K | | | | |

(2) 800 K 时，将 A(s)和 Y(s)置于体积分数分别为 $\varphi(B)=0.50$，$\varphi(Z)=0.40$，$\varphi$(惰性气体)$=0.10$的混合气体中，上述反应将向哪个方向进行？($p^\ominus=100$ kPa)

2. $A(g)+2B(g) = Y(g)$有关数据如表4-9：

表4-9

| 物质 | $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$ | $S_m^\ominus(298.15\ K)$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $C_{p,m}=a+bT$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $a/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ | $b/(10^{-3} J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ |
| A(g) | −210.0 | 126.0 | 25.20 | 8.40 |
| B(g) | 0 | 120.0 | 10.50 | 12.50 |
| Y(g) | −140.0 | 456.0 | 56.20 | 34.40 |

(1) 设为理想气体反应，计算 $K^\ominus$ (700 K)；

(2) 700 K 时，将2 mol A(g)，6 mol B(g)及2 mol Y(g)混合成总压为101 325 Pa的混合理想气体，试判断反应方向。

3. 某理想气体反应 $A(g)+2B(g) = Y(g)+4Z(g)$，已知有关数据如表4-10：

表4-10

| 物质 | $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K)$ / $kJ \cdot mol^{-1}$ | $S_m^\ominus(298.15\ K)$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $C_{p,m}(B)$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| A(g) | −74.84 | 186.0 | 3 |
| B(g) | −241.84 | 188.0 | 14 |
| Y(g) | −393.42 | 214.0 | 11 |
| Z(g) | 0 | 130.0 | 5 |

计算说明：当 A、B、Y 和 Z 的摩尔分数分别为0.3、0.2、0.3和0.2，$T=800$ K，$p=0.1$ MPa 时反应进行的方向($p^\ominus=100$ kPa)。

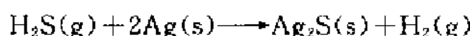
4. 已知反应 C(石墨)$+2H_2(g) = CH_4(g)$在1 000 K 的 $\Delta_r S_m^\ominus=-98.85\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g)=-74.848\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(1) 若参加与石墨反应的气体由 $\varphi(CH_4)=0.10$，$\varphi(H_2)=0.80$，$\varphi(N_2)=0.10$组成的，试在1 000 K 及101 325 Pa 压力下计算说明甲烷能否生成；

(2) 除压力外，其余条件与(1)相同时，为使向生成甲烷方向进行，问需加多大的压力；

(3) 在1 000 K 及101 325 Pa 下，在不改变 $H_2(g)$与 $CH_4(g)$的比例下，若将最初所采用混合物中 $N_2(g)$的含量增加至 $\varphi(N_2)=0.65$，试问此反应的方向是否改变？($p^\ominus=100$ kPa)

5. 银可能受到 $H_2S$ 的腐蚀而发生下面的反应：



$$H_2S(g)+2Ag(s)\longrightarrow Ag_2S(s)+H_2(g)$$

在25 ℃和101 325 Pa 下，将 Ag(s)放在等体积的 $H_2$和 $H_2S$ 组成的混合气体中，

(1) 能否发生腐蚀而生成 $Ag_2S$？

(2) 在混合气体中，硫化氢的摩尔分数低于多少才不致于发生腐蚀？已知25 ℃ 时 $Ag_2S(s)$ 和 $H_2S(g)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-40.25\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-32.93\ kJ\cdot mol^{-1}$。

6. 反应 $MCO_3(s)$ ══ $MO(s)+CO_2(g)$ (M 为某金属)有关数据如表4-11。

表4-11

| 物质 | $\Delta_f H_m^\ominus(B,298\ K)$ / $kJ\cdot mol^{-1}$ | $S_m^\ominus(B,298\ K)$ / $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ | $C_{p,m}(B,T)$ / $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $MCO_3(s)$ | −500.0 | 167.4 | 108.6 |
| MO(s) | −29.0 | 121.4 | 68.4 |
| $CO_2(g)$ | −393.5 | 213.0 | 40.2 |

$C_{p,m}(B,T)$ 可近似取 $C_{p,m}(B,298\ K)$的值，($p^\ominus=100$ kPa)

(1) 求该反应 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 与 $T$ 的关系；

(2) 该系统温度为127 ℃，总压力为101 325 Pa，$CO_2$的摩尔分数为 $y(CO_2)=0.01$，系统中 $MCO_3(s)$能否分解为 MO(s)和 $CO_2(g)$；

(3) 为防止 $MCO_3(s)$在上述系统中分解，则系统温度应低于多少？

7. A(g) ══ Y(g)+Z(g)，在250 ℃时的 $\Delta_r G_m^\ominus=-2\ 508.4\ J\cdot mol^{-1}$，今欲在250 ℃时使 A(g)的分解率为30%，系统总压力需怎么控制？

8. 反应：$CO(g)+2H_2(g)$ ══ $CH_3OH(g)$的有关数据如表4-12。

表4-12

| 物质 | $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K)$ / $kJ\cdot mol^{-1}$ | $S_m^\ominus(298.15\ K)$ / $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ | $\Delta_{vap} H_m^\ominus(298.15\ K)$ / $kJ\cdot mol^{-1}$ | $p^*(298.15\ K)$ / Pa |
|---|---|---|---|---|
| CO(g) | −110.52 | 197.56 | | |
| $H_2(g)$ | 0 | 130.57 | | |
| $CH_3OH(g)$ | −201.2 | — | | |
| $CH_3OH(l)$ | — | 127.0 | 38 000 | 16 582 |

求上述反应的 $K^{\ominus}$ (298.15 K)。

9. 已知在25 ℃、100 kPa 下，若 HI(g)分解为 $H_2$(g)与 $I_2$(g)，达平衡时，HI(g)有7.42%分解了。已知 HI(g)的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}=1.70\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，设反应为理想气体反应，求 $I_2$(s)在25 ℃的饱和蒸气压力。($p^{\ominus}=100$ kPa)

五、问答题

1. 乙苯脱氢制苯乙烯反应为气相反应：



$$C_6H_5C_2H_5(g) \longrightarrow C_6H_5C_2H_3(g)+H_2(g)$$

生产中往往向系统中添加惰性组分 $H_2O$(g)，这是为什么？

2. 合成氨反应为：



$$3H_2(g)+N_2(g) = 2NH_3(g)$$

一般在30 MPa，约520 ℃时进行，生产过程中要经常从循环气(主要是 $H_2$、$N_2$、$NH_3$、$CH_4$)中排除 $CH_4$气体，为什么？

六、证明题

A(g)与 B(g)之间有如下的反应



$$A(g) = B(g)$$

温度 $T$ 时反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $K^{\ominus}$ 为已知，若一容器中有此两种气体，而且其物质的总量为 $n$，求证物质 B(g) 的量 $n_B$ 随温度的变化率 $\frac{dn_B}{dT}$ 有如下关系：

$$\frac{dn_B}{dT}=\frac{nK^{\ominus}\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2(K^{\ominus}+1)^2}$$

(设上述反应系统是一极快速平衡系统，即温度 $T$ 改变时，反应始终保持平衡)

## 综合练习题参考答案

**一、是非题**

**1.** √ **2.** √ **3.** × **4.** × **5.** × **6.** √

**7.** × **8.** × **9.** √ **10.** √ **11.** √ **12.** ×

**二、选择题**

**1.** A **2.** C **3.** B **4.** C **5.** A **6.** B **7.** B

**8.** C **9.** A **10.** B **11.** B **12.** C **13.** (D **14.** C

**三、填空题**

**1.** $9.22\times10^{10}$ **2.** $(1/4)(p/p^{\ominus})^2$ **3.** 10 132.5 Pa

**4.** 238.8 **5.** 4 **6.** >，> **7.** $(K_1^{\ominus}/K_2^{\ominus})^2$

8. $\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$　$\sum \nu_B \mu_m^\ominus$ (B)反应的标准摩尔吉布斯函数

9. 向右进行

10. $K^\ominus \xlongequal{\text{def}} \exp[-\Delta_r G_m^\ominus/RT]$　$\mathrm{d}\ln K^\ominus/\mathrm{d}T = \Delta_r H_m^\ominus/(RT)^2$

11. 见表4-13

表4-13

| | 平衡移动方向 | | |
|---|---|---|---|
| | 升高温度（$p$ 不变） | 加入惰性气体（$T$、$p$ 不变） | 升高总压力（$T$ 不变） |
| 放热 $\sum \nu_B(g)>0$ | 向左 | 向右 | 向左 |
| 吸热 $\sum \nu_B(g)<0$ | 向右 | 向左 | 向右 |
| 吸热 $\sum \nu_B(g)>0$ | 向右 | 向右 | 向左 |

12. (1) 减小总压力；(2) 增加水蒸气分压；(3) 定温定压下加入惰性气体 $N_2(g)$；(4) 及时将产物 CO 和 $H_2$ 移走；(5) 升高温度

四、计算题

1. 解　(1) 见表4-14

表4-14

| 温度 | $\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$ | $\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$ | $\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$ | $K^\ominus$ |
|---|---|---|---|---|
| 298.15 K | 149.35 | 162.6 | 100.9 | $2.07\times10^{-18}$ |
| 800 K | 114.40 | 93.90 | 39.29 | $2.72\times10^{-3}$ |

(2) $J^\ominus = \frac{(p_s/p^\ominus)^4}{(p_B/p^\ominus)^4} = \left(\frac{0.4p}{0.5p}\right)^4 = 0.410$

$J^\ominus > K^\ominus$，$A>0$，故反应向左进行。

2. 解

(1) $\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K)＝70.00 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus$ (298.15 K)＝90.00 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus$ (700 K)＝74.22 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus$ (700 K)＝98.94 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\Delta_r G_m^\ominus$ (700 K)＝4.920 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$K^\ominus$ (700 K)＝0.430 0

(2) $n_{总} = 10$ mol

$y(\mathrm{Y})=0.2$；$y(\mathrm{B})=0.6$；$y(\mathrm{A})=0.2$

$J^\ominus = [p(\mathrm{Y})/p^\ominus]/\{[(p(\mathrm{B})/p^\ominus)]^2[p(\mathrm{A})/p^\ominus]\} =$

$$\frac{0.2}{0.6^2\times0.2}\times\left(\frac{101\ 325}{100\ 000}\right)^{-2} = 2.706$$

$J^\ominus > K^\ominus$，$\Delta_r G_m$ (700 K)＞0，$A$(700 K)＜0，故反应不能向正方向进行。

**3. 解**

$\Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K) $= \Delta_f H_m^\ominus$ (Y, 298 K) $+ 4\Delta_f H_m^\ominus$ (Z, 298.15 K) $-$
$\Delta_f H_m^\ominus$ (A, 298.15 K) $- 2\Delta_f H_m^\ominus$ (B, 298.15 K) $=$
$[(-393.42)-(-241.84\times2)-$
$(-74.84)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 165.1\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus$ (298.15 K) $= S_m^\ominus$ (Y, 298.15 K) $+ 4S_m^\ominus$ (Z, 298.15 K) $-$
$S_m^\ominus$ (A, 298.15 K) $- 2S_m^\ominus$ (B, 298.15 K) $=$
$(214.0+4\times130.0-186.0-2\times188.0)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} =$
$172.0\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\sum \nu_B C_{p,m}(B) = \sum \nu_B a\,(B) = 0$

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus$ (298.15 K) $- T\Delta_r S_m^\ominus$ (298.15 K) $=$
$165.1\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} - 172.0\ (T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$K^\ominus\ (800\ \mathrm{K}) = \exp[-(165.1\times10^3-172\times800)/(8.314\times800)] = 0.016\ 0$

$J^\ominus = [p(Z)/p^\ominus]^4[p(Y)/p^\ominus]/\{[p(A)/p^\ominus][p(B)/p^\ominus]^2\} =$

$$\frac{(0.2\times10^5\ \mathrm{Pa}/10^5\ \mathrm{Pa})^4(0.3\times10^5\ \mathrm{Pa}/10^5\ \mathrm{Pa})}{(0.3\times10^5\ \mathrm{Pa}/10^5\ \mathrm{Pa})(0.2\times10^5\ \mathrm{Pa}/10^5\ \mathrm{Pa})^2} = 0.040\ 0$$

$J^\ominus > K^\ominus$，$A < 0$，反应向反方向进行。

**4. 解**　(1) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 19\ 000\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$　　求得 $K^\ominus = 0.101\ 7$

再据　$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J^\ominus$

$J^\ominus = [p(CH_4)/p^\ominus]/[p(H_2)/p^\ominus]^2 = 0.154$

$\Delta_r G_m = 3\ 446\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，反应不能向右进行；

(2) $p(CH_4) = 0.1\,p_总$　　$p(H_2) = 0.8\,p_总$

则　$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J^\ominus = 0$

而　$J^\ominus = [0.1p_总/p^\ominus]/[0.8p_总/p^\ominus]^2 = 0.125\ p^\ominus/p_总$

故　$-\Delta_r G_m^\ominus = RT\ln[0.125\ p^\ominus/p_总]$

得　$p_总 = 152$ kPa，即反应要向右进行，$p_总$应大于152 kPa；

(3) $N_2(g)$加入使$CH_4(g)$的摩尔分数下降，但$n[H_2(g)] : n[CH_4(g)] = 8:1$不变，也就是余下45%的空气中$H_2$占40%，而$CH_4$只占5%。

据　$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J^\ominus$，得$\Delta_r G_m^\ominus = 9\ 132\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，说明增加$N_2(g)$是不利的。

**5. 解**　(1) $\Delta_r G_m^\ominus = [-40.25-(-32.93)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -7.32\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J^\ominus =$

$$-7.32\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} + 8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times298.15\ \mathrm{K}\ \ln\left(\frac{0.5}{0.5}\right) =$$

$-7.32\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m<0$，故能发生腐蚀。

(2) 令 $\Delta_r G_m=0$

则 $0=-7.32\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}+8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times$
$298.15\ \mathrm{K}\ \ln\{[p(\mathrm{H_2})/p^\ominus]/[p(\mathrm{H_2S})/p^\ominus]\}$

则 $\dfrac{p(\mathrm{H_2})}{p(\mathrm{H_2S})}=19.2$

$$y(\mathrm{H_2S})=\frac{p(\mathrm{H_2S})}{p(\mathrm{H_2S})+p(\mathrm{H_2})}=\frac{1}{1+19.2}=0.0495$$

即 $H_2S$ 低于 $x(\mathrm{H_2S})=0.0495$ 才不致产生腐蚀。

**6. 解** (1) $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})=\sum\nu_B\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{B},298.15\ \mathrm{K})=$
$77\ 500\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})=\sum\nu_B S_m^\ominus(\mathrm{B},298.15\ \mathrm{K})=167.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$\sum\nu_B C_{p,m}(\mathrm{B},T)\approx\sum\nu_B C_{p,m}(\mathrm{B},298.15\ \mathrm{K})=$
$(40.20+68.40-108.60)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=0$

则 $\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$

$\Delta_r S_m^\ominus(T)=\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$

$\Delta_r G_m^\ominus=[77\ 500-167.0\,(T/\mathrm{K})]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

(2) $K^\ominus=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)=0.040$

$$J^\ominus=\left(\frac{101\ 325\ \mathrm{Pa}\times0.01}{10^5\ \mathrm{Pa}}\right)=0.010$$

因 $J^\ominus<K^\ominus$，$A>0$，反应能自动向正方向进行。$MCO_3(s)$ 可以分解。

(3) 若防止 $MCO_3(s)$ 分解，需 $J^\ominus>K^\ominus$，为此，需求 $K^\ominus<0.010$ 时的温度（$J^\ominus$ 不变）。即

$$\exp\{[-77\ 500-167(T/\mathrm{K})]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}/RT]\}<0.010$$

变为 $-\dfrac{9\ 321.1}{T/\mathrm{K}}+20.07<-4.605$

故 $T<378\ \mathrm{K}$

**7. 解** $K^\ominus=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)=$

$$\exp\frac{2\ 508.4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times523.2\ \mathrm{K}}=1.78$$

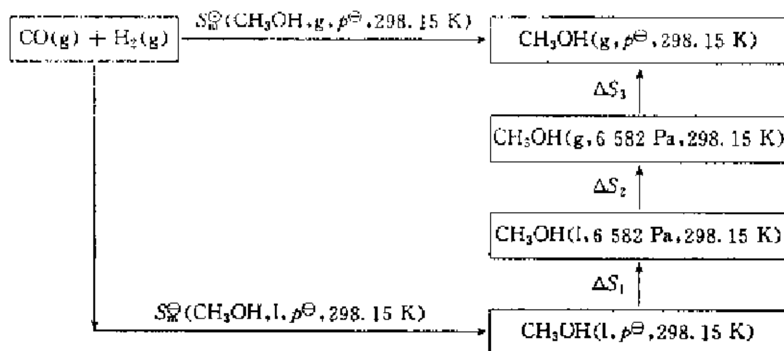
| | | A(g)= | Y(g)+ | Z(g) | |
|---|---|---|---|---|---|
| 开始时 | $n_0$/mol: | 1 | 0 | 0 | |
| 平衡时 | $n$/mol: | $1-x_A$ | $x_A$ | $x_A$ | $n_{总}$/mol$=1+x_A$ |

$$K^\ominus=\frac{\left(\dfrac{x_A}{1+x_A}\cdot\dfrac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\dfrac{1-x_A}{1+x_A}\right)\cdot\dfrac{p}{p^\ominus}}$$

即　$78\times10^5\ \mathrm{Pa}=(0.30/1.30)^2/[(0.70/1.30)\,p]$

故　$p=1.8\ \mathrm{MPa}$

**8. 解**　(1) 若求 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ (298 K,g)，尚缺少 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ (298 K,g)，若求得了 $S_m^{\ominus}$($CH_3OH$,g,298 K)，$\Delta_r S_m^{\ominus}$ (298 K,g)就可求了。为求 $S_m^{\ominus}$ ($CH_3OH$,g,298 K)，需考虑一可逆途径，反应：




$$S_m^{\ominus}(CH_3OH,g,p^{\ominus},298.15\ \mathrm{K})=S_m^{\ominus}(CH_3OH,l,p^{\ominus},298.15\ \mathrm{K})+\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$$

$\Delta S_1\approx0$

$$\Delta S_2=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}=\frac{38\ 000\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{298.15\ \mathrm{K}}$$

$$\Delta S_3=-R\ln\frac{p}{p^*(\mathrm{l})}=-14.94\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

于是 $S_m^{\ominus}(CH_3OH,g,p^{\ominus},298.15\ \mathrm{K})=239.58\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

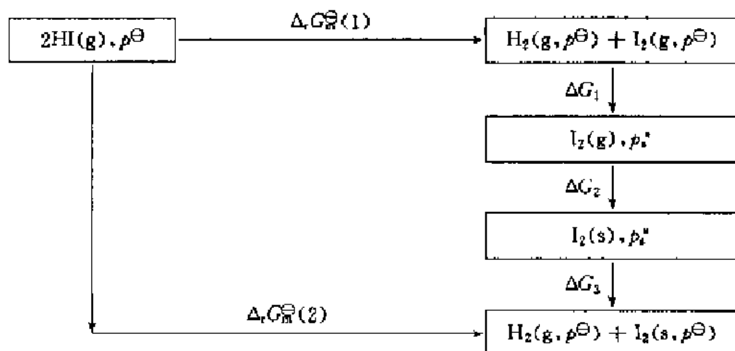
$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})=-219.12\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})=-90.68\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})=-25\ 382\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

则　$K^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K})=2.81\times10^4$

**9. 解**　(1)



$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta_r G_m^{\ominus}(1) \tag{1}$$

$$\Delta G_1 = \int_{p^{\ominus}}^{p_s^*} V \mathrm{d}p = RT \ln (p_s^* / p^{\ominus})$$

$$\Delta G_2 = 0 \qquad \Delta G_3 \approx 0$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{HI, g, 298.15\ K})$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = -RT \ln K^{\ominus} \tag{2}$$

$K^{\ominus} = 0.006\ 06$[由 HI(g)解离度求得]

$$\ln \{p_s^*\} = \frac{-\Delta_r G_m^{\ominus}(1) + 2\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{HI, g, 298.15\ K})}{RT} + \ln \{p^{\ominus}\} = 7.623$$

$p^* = 2\ 390$ Pa

**五、问答题**

**1. 答** 这是一个 $\sum_B \nu_B > 0$ 的反应，添加惰性组分 $H_2O(g)$可以使平衡向右移动，提高 $C_6H_5C_2H_3(g)$的平衡含量。

**2. 答** 合成氨反应是一个体积缩小的反应，即 $\sum_B \nu_B < 0$，在定温定压下，$CH_4$气体的积累会减小 $H_2$和 $N_2$的分压力，使平衡向左移动，降低 $NH_3(g)$的产率，因而要及时将积累的 $CH_4(g)$气体排除。

**六、证明题**

**证明** 反应 A(g)══B(g)

平衡时： $n_A$ $\qquad$ $n_B$ $\qquad$ $n = n_A + n_B$

$$K^{\ominus} = \frac{n_B/n}{n_A/n}\left[\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right]^0 = \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{n - n_B}$$

故 $\quad K^{\ominus} n - K^{\ominus} n_B = n_B$

则 $\quad n_B = \dfrac{nK^{\ominus}}{(1 + K^{\ominus})}$

所以
$$\frac{\mathrm{d}n_B}{\mathrm{d}T} = \mathrm{d}\left[\frac{nK^{\ominus}}{(1+K^{\ominus})}\right]\Big/\mathrm{d}T = \frac{n(K^{\ominus}+1)\left(\frac{\mathrm{d}K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right) - nK^{\ominus}\left(\frac{\mathrm{d}K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right)}{(K^{\ominus}+1)^2} =$$

$$\frac{n\left(\frac{\mathrm{d}K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right)}{(K^{\ominus}+1)^2} = \frac{nK^{\ominus}\left(\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right)}{(K^{\ominus}+1)^2} = \frac{nK^{\ominus}\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2(K^{\ominus}+1)^2}$$

# 第五章　统计热力学初步

## 基本原理及公式

**1. 量子力学的能级公式**

在统计热力学中，涉及到量子统计要用到量子力学能级公式。

(1) 在势箱中粒子的平动

一维势箱，粒子运动的能级公式为

$$\varepsilon_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

三维势箱，粒子运动的能级公式为

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right]$$

当 $a = b = c$ 时，其能级公式为

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

式中，$m$ 为粒子质量；$a$、$b$、$c$ 分别为势箱的长、宽、高；$n_x$、$n_y$、$n_z$ 分别为 $x$、$y$、$z$ 轴的量子数；$h$ 为普朗克常量。

(2) 双粒子刚性转子的转动

双粒子刚性转子的转动的能级公式为

$$\varepsilon_r = J(J+1)B \quad J = 0,1,2,3\cdots$$

$$B \xlongequal{\text{def}} \frac{h^2}{8\pi^2 I} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

式中，$I$ 为转动惯量；$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$；$J$ 为转动量子数。

(3) 谐振子的振动

一维谐振子的振动的能级公式为

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0,1,2,3\cdots$$

式中，$\nu$ 为振动频率，$v$ 为振动量子数。

2. 统计热力学的基本概念

(1) 统计热力学系统的分类

① 独立子系统和相依子系统(非独立子系统)

统计热力学中将原子、分子、离子等统称为粒子或简称为子。

按系统中的子间有无不可忽略的相互作用,系统可分为独立子系统(或近独立子系统)——子间无相互作用;相依子系统(非独立子系统)——子间有不可忽略的相互作用。

② 定域子系统和离域子系统

按系统中子的运动是否遍及系统的全体积,系统可分为定域子系统——子的运动是定域化的(不遍及系统的全体积);离域子系统(非定域子系统)——子的运动是非定域化的(可遍及系统的全体积)。

根据系统中各粒子能否分辨,可分为可辨粒子(即定域子)和全同粒子(即离域子)。

(2) 粒子态、系统态及系统的热力学态

粒子运动的微观状态称为粒子的量子态,简称粒子态。

系统的微观状态用系统中各粒子的量子态来描述,简称系统态。

系统的热力学态指的是用系统的宏观性质所确定的热力学平衡态。

(3) 能级分布与状态分布

能级分布 —— 系统中 $N$ 个粒子如何分布在各能级 $\varepsilon_i$ 上。

状态分布 —— 系统中 $N$ 个粒子如何分布在各状态 $\psi_i$ 上。

独立子系的能级分布满足

粒子数守衡: $N=\sum_i n_i$

能量守衡: $U=N\sum_i P_{\varepsilon,i}\varepsilon_i$

$n_i$ 是布居在 $i$ 能级上的粒子数;$P_{\varepsilon,i}$ 是粒子分布在各能级 $\varepsilon_i$ 上的概率。

(4) 分布的微态数 $W_D$ 与系统的总微态数 $\Omega$

任何一种分布,只指出在每个能级(或状态)上有多少个粒子,实现这一分布尚有不同的方式,每一种可区别的方式代表分布(或系统)的一个可区别的微观状态,简称微态。$W_D$ 表示分布 D 的微态数,用 $\Omega=\sum W_D$ 表示系统总的微态数。

(5) 分布的概率

计算分布的概率运用古典概型的计算公式。

① 古典概型

古典概型又叫等概率模型,既是概率的定义,又是计算概率的基本公式,其

特征是：

(i) 只有有限个基本事件；

(ii) 所有基本事件发生都是等概率的。

概率的计算公式：

$$P(\mathrm{A})=\frac{m}{n}$$

式中，$n$ 代表基本事件的总数，$m$ 代表 A 事件包含的基本事件数。

概率 $P(\mathrm{A})$表示某事件 A 出现的可能性的大小，又叫数学概率。

② 分布的概率

对于 $N$、$V$、$E$ 一定的系统，把系统的每一种微态当成一个基本事件，则任一种分布 D 的概率 $P(\mathrm{D})$为

$$P(\mathrm{D})=\frac{W_\mathrm{D}}{\Omega}=\frac{W_\mathrm{D}}{\sum W_\mathrm{D}}$$

每一个微态的概率　$P=1/\Omega$

统计热力学中把 $W_\mathrm{D}$ 叫分布 D 的热力学概率。显然热力学概率 $W_\mathrm{D}$ 不同于数学概率 $P(\mathrm{A})$，$W_\mathrm{D}\geqslant 1$(正整数)，而 $0\leqslant P(\mathrm{A})\leqslant 1$。

③ $W_\mathrm{D}$ 的计算

定域子系统：$W_\mathrm{D}=\dfrac{N!}{\prod\limits_i n_i!}\times\prod\limits_i g_i^{n_i}=N!\prod\limits_i\dfrac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

离域子系统：$W_\mathrm{D}=\prod\limits_i\dfrac{(n_i+g_i-1)}{n_i!\times(g_i-1)!}\approx\prod\limits_i\dfrac{g_i^{n_i}}{n_i!}$(当 $g_i\gg n_i$ 时)

式中，$n_i$、$g_i$ 分别为能级 $i$ 上的粒子数及简并度。

(6) 最概然分布与平衡分布

热力学概率最大的分布称为最概然分布。

对于热力学系统 $N\geqslant 10^{24}$，$N$、$V$、$E$(粒子数、体积、能量) 确定的系统达平衡时(即系统的热力学态)，粒子的分布方式几乎不随时间而变化，这种分布称为平衡分布。

当系统的 $N\to\infty$ 时，最概然分布能代表平衡分布，从而最概然分布的微观状态数可以代替系统的总微观状态数。这就是摘取最大项原理。

### 3. 系综方法

(1) 统计系综的定义及分类

① 系综的定义

系综是指构想的具有与所研究的具体系统同样条件的(如 $N$、$V$、$E$ 一定，等

等）大量的（$N$ 个）系统的集合。

② 系综的分类

$V$、$T$、$N$（体积、温度、粒子数）一定的 $N$ 个封闭系统构成的系综称为正则系综

$V$、$E$、$N$（体积、能量、粒子数）一定的 $N$ 个隔离系统构成的系综称为微正则系综

$T$、$V$、$\mu$（温度、体积、化学势）一定的 $N$ 个敞开系统构成的系综称为巨正则系综

(2) 力学量的长时间平均和系综平均

热力学系统处于平衡态时，任何力学量 $G$（如能量 $E$，压力 $p$…）宏观上其量值是一定的，而在微观上是有波动的，即时间 $t_1,t_2,\cdots$ 时其量值的变化为 $G_{t,1}$，$G_{t,2}$，…，则该力学量长时间平均定义为

$$\langle G_t\rangle \xlongequal{\text{def}} N_1G_{t,1}+N_2G_{t,2}+\cdots$$

式中 $N_1,N_2,\cdots$ 为量值为 $G_{t,1},G_{t,2}$ 的系统微观状态出现的次数，$N$ 为出现微观状态总数。

我们只能求出$\langle G_t\rangle$ 的实验测定值，但从理论上计算$\langle G_t\rangle$ 是很难，甚至是不可能的。

由 $N$ 个系统组成的系综，其力学量 $G$ 的系综平均定义为

$$\langle G_t\rangle \xlongequal{\text{def}} \frac{N_1G_1+N_2G_2+\cdots}{N}$$

式中，$N_1,N_2,\cdots$ 为出现力学量 $G_1,G_2,\cdots$，时系统的数目。力学量的统计平均值可应用系综方法从理论上计算。

(3) 统计热力学基本假设

统计热力学基本假设是：当 $N\to\infty$ 的极限情况下，在实际系统中任何力学量的长时间平均值$\langle G_t\rangle$ 等于系综平均值$\langle G\rangle$，只要统计系综和实际系统的热力学状态及环境完全相同。

统计热力学的另一条基本假设：孤立系统（即 $N$、$V$、$E$ 一定）的全部可能达到的量子态是等概率的。

用于 $N$、$V$、$T$ 一定封闭的系统时，该假设还可表述为：能量相同的各量子态有相同的概率。

(4) 正则系综的系统态分布及概率

根据基本假设，能量相同的系统态出现的概率相同，可知系统某系统态 $j$ 出现的概率决定于该系统的量子态的能量 $E_j$，即 $P_{E,j}=f(E_j)$，可导出，该函数关

系的具体形式为

$$P_{E,j} = \frac{e^{-E_j/kT}}{Z}$$

$$Z \stackrel{\text{def}}{=\!=} \sum e^{-E_j/kT}$$

式中，$Z$ 称为系统的正则配分函数，$k$ 为玻尔兹曼(Boltzmann)常量，$T$ 为热力学温度。$Z$ 中各项相对大小反映系综中系统在各态分布的比例。

(5) 热力学量与统计力学量的关联

① 热力学能

根据可用系综平均值代替力学量的长时间平均的基本假设，独立子系统的热力学能等于系统能量的系综平均，即

$$U = \sum P_{E,j} E_j$$

② 熵

$$S = -k \sum P_{E,j} \ln P_{E,j}$$

$$S = k \ln \Omega$$

**4. 玻尔兹曼分布律**

将 $P_{E,j} = \frac{e^{-E_j/kT}}{Z}$ 应用于独立子系统，可得

$$P_{\epsilon,j} = \frac{n_j}{N} = \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT}} = \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{q}$$

或

$$P_{\epsilon,j} = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\epsilon_i/kT}} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$$

以上二式称为玻尔兹曼分布律。两式的分母定义为粒子的配分函数，以 $q$ 表示，即

$$q \stackrel{\text{def}}{=\!=} \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$q \stackrel{\text{def}}{=\!=} \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

要注意，不要把能级能量 $\varepsilon_i$ 和同一级上不同量子态的能量$\epsilon_i$ 相混淆。

我们把符合玻耳兹曼分布律的分布叫玻尔兹曼分布，实质上它即是最概然分布，故玻耳兹曼分布可以代表平衡分布。

可以得出系统中任何两个能级 $i,k$ 上的粒子分布数 $n_i,n_k$ 之比为

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{g_k e^{-\epsilon_k/kT}}$$

5. 粒子配分函数

(1) 系统的正则配分函数 $Z$ 与粒子配分函数 $q$ 的关系

系统的正则配分函数　　$Z \overset{\text{def}}{=\!=} \sum e^{-E_j/kT}$

粒子配分函数　　$q \overset{\text{def}}{=\!=} \sum e^{-\epsilon_i/kT}$

注意，式中 $E_j$ 表示系统态 $j$ 的能量，$\epsilon_i$ 表示粒子态 $i$ 的能量。

① 定域独立子系　　$Z = q^N$

② 离域独立子系　　$Z = \frac{q^N}{N!}$

(2) 配分函数的因子分解

独立子系统中，粒子任意能级 $i$ 的能量值 $\varepsilon_i$ 可表示成五种运动形式能级的能量代数和

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{t,i} + \varepsilon_{r,i} + \varepsilon_{v,i} + \varepsilon_{e,i} + \varepsilon_{n,i}$$

而能级的简并度 $g_i$ 则为各种运动形式能级简并度的连乘积，即

$$g_i = g_{t,i}g_{r,i}g_{v,i}g_{e,i}g_{n,i}$$

于是根据粒子配分函数的定义，可把它分解为

平动配分函数　　$q_t = \sum_i g_{t,i} e^{-\varepsilon_{t,i}/kT}$

转动配分函数　　$q_r = \sum_i g_{r,i} e^{-\varepsilon_{r,i}/kT}$

振动配分函数　　$q_v = \sum_i g_{v,i} e^{-\varepsilon_{v,i}/kT}$

电子配分函数　　$q_e = \sum_i g_{e,i} e^{-\varepsilon_{e,i}/kT}$

核运动配分函数　　$q_n = \sum_i g_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i}/kT}$

而　　$q = q_t q_r q_v q_e q_n$

表明粒子的配分函数 $q$ 可以用各独立运动的配分函数之积表示。这称为配分函数的因子分解性质。配分函数的析因子性质非常有用。通常可写成

$$\ln q = \ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e + \ln q_n$$

(3) 能量零点的选择对配分函数 $q$ 值的影响

若某独立运动形式基态能级的能量值为 $\varepsilon_0$、能级 $i$ 的能量值为 $\varepsilon_i$，则以基态作为能量零点时能级 $i$ 的能量值应为

$$\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i - \varepsilon_0$$

规定基态能级的能量值为零时的配分函数以 $q^0$ 表示，则由配分函数的定义可得

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i^0+\varepsilon_0)/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT}\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$$

令

$$q^0 = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$$

则

$$q = q^0 e^{-\varepsilon_0/kT}$$

(4) 粒子配分函数的计算

① 电子配分函数

$$q_e = \sum g_{e,i} \cdot e^{-\varepsilon_{e,i}/kT}$$

大多数分子的电子基态与第一激发态之间的能量相差很大，除在极高温度外，可假定分子均处于电子基态。若以电子基态为电子能量零点，于是

$$q_e^0 = g_{e,0}$$

对于大多数双原子分子 $g_{e,0} = 1$

② 振动配分函数

对一维谐振动子

$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

定义

$$\Theta_v \xlongequal{\text{def}} h\nu/k$$

式中，$\Theta_v$ 为振动特征温度，代入上式，则

$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

③ 转动配分函数

对于直线型双原子分子，转动配分函数为

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$$

定义：

$$\Theta_r \xlongequal{\text{def}} \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

式中，$\Theta_r$ 为转动特征温度；$\sigma$ 为对称数，对同核双原子分子 $\sigma = 2$，异核双原子分子 $\sigma = 1$。

④ 平动配分函数

对在体积为 $V$ 中运动的三维平动子，其配分函数为

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$$

**6. 热力学量与正则配分函数的关系**

将系统的热力学量与配分函数关联起来，则可通过配分函数求算系统的热力学性质。

(1) 热力学量与正则配分函数的关系

① 热力学能 $U$

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

② 熵 $S$

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Z$$

③ 亥姆霍兹函数 $A$

$$A = -kT\ln Z$$

应用这个公式及 $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$，$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$，$U = A + TS$，$G = A + pV$ 等，容易导出其他热力学函数与配分函数的关系。

(2) 热力学函数与粒子配分函数的关系

这里只列出离域独立子系的公式。由热力学函数与正则配分函数 $Z$ 的关系及 $Z = q^N/N!$ 可推得热力学函数与粒子配分函数 $q$ 的关系。

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} \Rightarrow U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Z \Rightarrow S = \frac{U}{T} + k\ln\frac{q^N}{N!}$$

$$A = -kT\ln Z \Rightarrow A = -kT\ln\frac{q^N}{N!}$$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \Rightarrow p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

**7. 理想气体的熵**

单原子气体　$S = S_t + S_e$

双原子气体　$S = S_t + S_r + S_v + S_e$

式中，$S_t$、$S_r$、$S_v$、$S_e$ 分别为平动熵、转动熵、振动熵、电子熵。

(1) 电子熵

$$S_e = Nk\ln g_{e,0}$$

对于绝大多数双原子分子，基态的电子配分函数 $g_{e,0} = 1$，故 $S_e = 0$。

(2) 平动熵

$$S_t = Nk\left\{\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{V}{N}\right]\right\}$$

此式称萨古-泰特罗德(Sackur-Tetrode)方程。亦写成

$$S_t = Nk \ln\left[\frac{e^{5/2}(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p}\right]$$

$$S_{t,m} = R \ln\left[\frac{e^{5/2}(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p}\right]$$

$$S_{t,m}^{\ominus} = R \ln\left[\frac{e^{5/2}(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT}{p^{\ominus}}\right]$$

(3) 转动熵和振动熵

$$S_{r,m} = R \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right) + R, \quad \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

$$S_{v,m} = R\left[\frac{\Theta_v}{T}\left(\frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1}\right) - \ln(1 - e^{-\Theta_v/T})\right], \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 玻尔兹曼分布律的应用。

(2) 粒子配分函数(振动、转动、平动配分函数)的计算。

(3) 理想气体状态方程及单原子理想气体定容热容的统计热力学推导。

(4) 从研究对象、研究的内容及研究的方法等方面比较统计热力学及经典热力学的异同。

**【考试热点】**

(1) 统计系统的分类及举例。

(2) 系综的定义及分类。

(3) 统计热力学的基本假设。

(4) 正则配分函数的定义。

(5) 粒子配分函数的定义(按能级求和或按量子态求和)。

(6) 玻尔兹曼分布律的数学表达式。

(7) 粒子配分函数的因子分解性质。

(8) 平动配分函数与体积有关,而振动、转动配分函数与体积无关。

(9) 热力学概率最大的分布,最概然分布,玻尔兹曼分布,平衡分布等各自的含义及相互关系。

(10) 能量零点的选择对配分函数及热力学函数、热容等的影响。

(11) 振动特征温度及转动特征温度的定义。

(12) 统计熵与量热熵。

## 典型例题

**例1** 气体分子的转动惯量 $I=1.45\times10^{-46}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$，试求转动量子数分别为4与3的二个能级能量差值，并求 $T=300$ K 时的 $\Delta\varepsilon/kT$。(已知 $h=6.626\ 2\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$，$k=1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$)

[题解] $\varepsilon_r=\dfrac{J(J+1)h^2}{2I}$

$$\varepsilon_4=\frac{20h^2}{2I}=10\frac{h^2}{I},\ \varepsilon_3=\frac{6h^2}{I}$$

$$\Delta\varepsilon=\frac{4h^2}{I}=3.06\times10^{-22}\ \mathrm{J}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT}=7.39\times10^{-2}$$

[导引] 此题要求记住粒子转动的能级公式。粒子转动运动时，能量是量子化的。一般来说，气体分子转动的能级较小，可近似按连续处理。

**例2** 某一系统由理想气体组成，$q_t=10^{30}$，$q_r=10^2$，$q_v=1.10$，温度为300 K，压力为 $p^{\ominus}$。问

(1) 具有简并度 $g_t=10^5$，$\varepsilon_t=6.0\times10^{-21}$ J 的分子的分数为多少？

(2) 具有 $g_r=30$，$\varepsilon_r=4.0\times10^{-21}$ J 的分子的分数为多少？

(3) 具有 $g_v=1$，振动能 $\varepsilon_v=1.00\times10^{-21}$ J 的分子的分数为多少？

[题解] (1) $\dfrac{N_t}{N}=\dfrac{g_t\exp(-\varepsilon_t/kT)}{q_t}=\dfrac{10^5\cdot\exp\{-6.0\times10^{-21}\mathrm{J}/kT\}}{10^{30}}=2.35\times10^{-26}\approx0$

(2) $\dfrac{N_r}{N}=\dfrac{g_r\exp(-\varepsilon_r/kT)}{q_r}=0.114=11.4\%$

(2) $\dfrac{N_v}{N}=\dfrac{g_v\exp(-\varepsilon_v/kT)}{q_v}=0.714=71.4\%$

[导引] 掌握玻尔兹曼分布律与粒子配分函数的定义是这道题的解题关键。玻尔兹曼分布律是统计热力学中计算题的考试重点之一。

**例3** 1 mol $O_2$处于25 ℃、101 325 Pa 下，试计算 $O_2$分子的平动配分函数。(已知 $O_2$的摩尔质量为32.00 $\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，$k=1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$)

[题解] $V=\dfrac{nRT}{p}=\left(\dfrac{1\times8.314\times298.15}{101\ 325}\right)\ \mathrm{m^3}=0.024\ 46\ \mathrm{m^3}$

$$m=\frac{M}{L}=\frac{32.00\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}=5.314\times10^{-26}\ \text{kg}$$

$$q_t=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}=$$

$$0.024\ 46\ \text{m}^3\left(\frac{2\pi\times5.314\times10^{-26}\ \text{kg}\times1.381\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298.15\ \text{K}}{(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^2}\right)^{3/2}=$$

$$4.284\times10^{30}$$

［导引］　记住平动配分函数的计算公式这道题迎刃而解，$q_t$ 的计算是考研试题热点之一。

**例4**　已知 $N_2(g)$ 的振动频率 $\nu=7.075\times10^{13}\ \text{s}^{-1}$，转动惯量 $I=1.394\times10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$。试计算：

(1) $N_2(g)$ 的振动特征温度；

(2) $N_2(g)$ 的转动特征温度。

(已知 $h=6.626\ 2\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$，$k=1.380\ 7\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。)

**［题解］**　(1) $\Theta_v=\frac{h\nu}{k}=\left[\frac{(6.626\ 2\times10^{-34})\times(7.075\times10^{13})}{1.380\ 7\times10^{-23}}\right]\text{K}=3\ 395\ \text{K}$

(2) $\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2Ik}=$

$$\frac{(6.626\ 2\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^2}{8\times3.141\ 6^2\times1.394\times10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\times1.380\ 7\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}}=$$

$$2.889\ \text{K}$$

［导引］　掌握振动特征温度与转动特征温度的定义。振动及转动特征温度的计算是考研试题热点之一。

**例5**　已知 $O_2$ 的振动波数为1 580.36 $\text{cm}^{-1}$，求：

(1) 振动特征温度；

(2) 3 000 K 时的振动配分函数 $q_v$ 和 $q_v^0$。

(已知光速 $c=2.997\ 925\times10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，$h=6.626\ 2\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$，$k=1.380\ 7\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。)

**［题解］**

(1) $\Theta_v=\frac{hc\sigma}{k}=$

$$\frac{6.626\ 2\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}\times2.997\ 925\times10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\times1\ 580.36\ \text{m}^{-1}\times10^2}{1.380\ 7\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}}=$$

$$2\ 273.2\ \text{K}$$

(2) $q_v=\text{e}^{-\Theta_v/2T}(1-\text{e}^{-\Theta_v/T})^{-1}=$

$$\text{e}^{-2\ 273.2\ \text{K}/(2\times3\ 000\ \text{K})}(1-\text{e}^{-2\ 273.2\ \text{K}/3\ 000\ \text{K}})^{-1}=1.289$$

$q_v^0=(1-\text{e}^{-2\ 273.2\ \text{K}/3\ 000\ \text{K}})^{-1}=1.882$

[导引] 这道题的解题关键在于掌握振动配分函数的计算及零点能的选择对配分函数的影响。

例6 计算 1 mol $O_2$气体，在25 ℃，100 kPa 下：

(1) 平动配分函数 $q_t$；

(2) 转动配分函数 $q_r$，已知 $O_2$的转动惯量 $I = 1.935\times10^{-46}\ kg\cdot m^2$；

(3) 振动配分函数 $q_v$，已知 $O_2$的振动频率 $\nu = 4.738\times10^{13}\ s^{-1}$；

(4) 电子配分函数 $q_e$；

(5) 全配分函数 $q$。

(已知 $O_2$的摩尔质量为32.00 $g\cdot mol^{-1}$，$h = 6.626\,2\times10^{-34}\ J\cdot s$，$k = 1.381\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$)

[题解] (1) 平动配分函数 $q_t = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times 298.15\ K}{100\,000\ Pa} = 0.024\,79\ m^3$$

$$m = \frac{M}{L} = \frac{32.00\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}{6.023\times10^{23}\ mol^{-1}} = 5.312\,9\times10^{-26}\ kg$$

则
$$q_t = \left(\frac{2\times 3.141\,6\times 5.312\,9\times10^{-26}\ kg\times 1.381\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\times 298.15\ K}{(6.626\,2\times10^{-34}\ J\cdot s)^2}\right)^{3/2}\times 0.024\,79\ m^3 = 4.34\times10^{30}$$

(2) 转动配分函数 $q_r$

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{8\times 3.141\,6^2\times 1.935\times10^{-46}\ kg\cdot m^2\times 1.381\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\times 298.15\ K}{2\times(6.626\,2\times10^{-34}\ J\cdot s)^2} = 71.6$$

(3) 振动配分函数 $q_v$

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} = \frac{\exp\dfrac{-6.626\,2\times10^{-34}\ J\cdot s\times 4.738\times10^{13}\ s^{-1}}{2\times 1.381\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\times 298.15\ K}}{1-\exp\dfrac{-6.626\,2\times10^{-34}\ J\cdot s\times 4.738\times10^{13}\ s^{-1}}{1.381\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\times 298.15\ K}} = 0.021\,1$$

(4) 电子配分函数 $q_e$

$$q_e^0 = g_e^0 = 1$$

(5) 分子全配分函数 $q$

$$q = q_t q_r q_v q_e = 4.34\times10^{30}\times 71.6\times 0.022\,1\times 1 = 6.87\times10^{30}$$

[导引] 这道题是考查考生全面掌握配分函数的计算、配分函数的析因子性质及零点能的选择对配分函数的影响。这些是统计热力学中计算题的另一考试重点。

**例7** 当热力学系统的熵增加$\frac{1}{10}$ J·K$^{-1}$时，系统的微观状态数增加多少?(已知 $k=1.381\times10^{-23}$ J·K)

［题解］ $\Delta S=k\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}=0.1$ J·K$^{-1}$

$\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}=7.25\times10^{21}$

$\frac{\Omega_2}{\Omega_1}=e^{7.25\times10^{21}}=3.12\times10^9$

**［导引］ 这道题的解题关键是掌握玻尔兹曼关系式。**

## 真题剖析

**题1** （选自南开大学2000年考研试题）(1) $N_2$分子的转动特征温度 $\Theta_r=2.86$ K，请计算在298 K 时 $N_2$(g)的摩尔转动熵为多少?

(2) 一定量的氯气为系统，若系统中有2%的 $Cl_2$分子由振动基态激发到第一振动激发态下(不到其他激发态)。已知 $Cl_2$分子的振动波数 $\sigma_1=5\ 569$ cm$^{-1}$，请估算系统的温度。($k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$，$h=6.626\times10^{-34}$ J·s)

［题解］ (1) $q_r=\frac{T}{2\Theta_r}=\frac{298}{2\times2.86}=52.1$

$S_{m,r}=R\ln q_r+R=(8.314\times\ln 52.1+8.314)$ J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$=

41.18 J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$

(2) $\frac{n_1}{n_0}=\frac{g_{v,1}e^{-\varepsilon_{v,1}/kT}}{g_{v,0}e^{-\varepsilon_{v,0}/kT}}=e^{-h\nu/kT}=\exp\left[\frac{-6.626\times10^{-34}\times5\ 569\times3\times10^{10}\ \text{K}}{1.381\times10^{-23}T}\right]=\frac{2}{98}$

$T=2\ 059.7$ K

［剖析］ 本题包括三个重要的知识点：(i)转动特征温度的定义及对称数；(ii)理想气体摩尔转动熵的计算；(iii)玻尔兹曼分布律。

**题2** （选自天津大学2000年考研试题）求温度为298.15 K，体积为$10^{-3}$ dm$^3$的某单原子理想气体的平动配分函数 $q_t$ 和各自由度的配分函数 $f_t$。(已知 $h=6.626\times10^{-34}$ J·s；玻尔兹曼常量 $k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$；该原子的摩尔质量 $M=40.00\times10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$)

［题解］ 该原子的摩尔质量 $M=40.00\times10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$

该原子的质量 $m=\frac{40.00\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}=6.642\times10^{-26}$ kg·mol$^{-1}$

该原子的平动配分函数：

$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=$

$\left(\frac{2\times3.14\times6.642\times10^{-26}\times1.381\times10^{-23}\times298.15}{(6.626\times10^{-34})^2}\right)^{3/2}\times10^{-6}=$

$2.449\times10^{26}$

平动自由度的配分函数：

$f_t = q_t^{1/3} = (2.449\times10^{26})^{1/3} = 6.625\times10^{8}$

［剖析］ 本题测试考生对 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$ 及自由度的配分函数 $q_t = f_t^3$ 的掌握。

**题3** （选自南开大学1999年考研试题）(1) 氢气分子($H_2$)的转动特征温度 $\Theta_r$/K=87.5，氯气分子($Cl_2$)的 $\Theta_r$/K=0.35。若将它们视为理想气体近似处理，试判断在同温同压下，哪种气体的摩尔转动熵较大并简述理由。

(2) 计算在298.15 K、101 325 Pa 下，氖($M$ =20.18 g·mol$^{-1}$)的摩尔平动亥姆霍兹自由能为多少？(将氖气视为理想气体；$k$ =1.381×10$^{-23}$ J·K$^{-1}$，$h$ = 6.626×10$^{-34}$ J·s)

［题解］ (1) 双原子分子的摩尔转动熵统计式

$$S_{m,r} = R\ln q_r + R = R\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} + R$$

$H_2$和 $Cl_2$的 $\sigma$ 均等于2，由于 $Cl_2$的 $\Theta_r$ 远小于 $H_2$的 $\Theta_r$，所以在同温下，$Cl_2$的摩尔转动熵值大。

(2) 摩尔平动亥姆霍兹自由能的统计式为

$$A_{m,t} = -RT - RT\ln\frac{q_t}{L} = -RT - RT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{kT}{p}\right] =$$

$$\left\{-8.314\times298.2 - 8.314\times298.2\times \ln\left[\frac{2\times3.14\times\frac{20.18\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}\times1.381\times10^{-23}\times298.15}{(6.626\times10^{-34})^2}\right]^{3/2}\times \frac{1.381\times10^{-23}\times298.15}{101\ 325}\right\}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} =$$

$$-39.88\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

［剖析］ 本题包括以下重要的知识点：(i)转动配分函数、特征温度的定义及对称数；(ii)理想气体摩尔转动熵的计算；(iii)摩尔平动亥姆霍兹函数及平动配分函数的计算。

**题4** （选自中国科技大学1999年考研试题，编者对原题进行了规范化处理）设有某气体 A，其分子的最低能级是非简并的，取分子的基态作为能量零点。相邻能级的能量为 $\varepsilon$，其统计权重(简并度)为2，忽略更高能级。

(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式；

(2) 设 $\varepsilon = kT$，求出相邻两能级上最概然分子数之比 $N_1/N_0$ 的值。

［题解］ (1) $q_A = q_{A,t}q_{A,r}q_{A,v}q_{A,e}q_{A,n}$

(2) $\dfrac{N_1}{N_0}=\dfrac{g_1\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}}{g_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}}=2\times\mathrm{e}^{-kT/kT}=2\times\mathrm{e}^{-1}=0.3679$

［剖析］ 本题包括两个重要的知识点：(i)配分函数的析因子性质；(ii)玻尔兹曼分布律。

**题5** （选自浙江大学1998年考研试题，编者对原题进行了规范化处理）

已知某单原子理想气体的配分函数为 $q=(2\pi mkT/h^2)^{3/2}V$，请由此导出该气体的压力 $p$ 及热力学能 $U$ 的表达式。

［题解］ 由 $p=-\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$ 和 $A=-kT\ln Z$ 得

$$p=kT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}=NkT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_T=NkT\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}V}=\frac{NkT}{V}$$

因为理想气体系统为非定域的独立体子系统，故有

$$Z=\frac{q^N}{N!}$$

代入 $U=kT^2\left(\dfrac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$，则 $U=kT^2\left[\dfrac{\partial\ln\dfrac{q^N}{N!}}{\partial T}\right]_{V,N}=NkT^2\left(\dfrac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_V$

$q=q_tq_rq_v$，对单原子理想气体只有平动，而无转动、振动

$$q=q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$$

则
$$U=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_V=NkT^2\left\{\frac{\partial\ln\left[\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\right]}{\partial T}\right\}_V=\frac{3}{2}NkT$$

［剖析］ 理想气体的统计热力学性质也是考研试题的重点之一。

**题6** （选自大连理工大学1999年考研试题）

某理想气体在350 K时，基态与第一激发态的能级分别为 $\varepsilon_0=1.2\times10^{-21}$ J 和 $\varepsilon_1=4.0\times10^{-21}$ J，相应的能级简并度分别为 $g_0=2$，$g_1=3$，则基态与第一激发态布居的分子数之比 $N_0/N_1=$______。

［题解］ $\dfrac{N_0}{N_1}=\dfrac{g_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}}{g_1\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}}=\dfrac{2}{3}\times\mathrm{e}^{(4.0-1.2)\times10^{-21}/(1.381\times10^{-23}\times350)}=1.785$

［剖析］ 掌握玻尔兹曼分布律是本题关键。

## 综合练习题

**一、是非题**

**下列各题中叙述是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：**

1. 独立粒子系统必遵守 $\varepsilon=\sum\limits_i N_i\varepsilon_i$，$N=\sum\limits_i N_i$ 的关系，式中 $\varepsilon$ 为系统的总能量，$\varepsilon_i$ 为粒子在 $i$ 能级上的能量；$N$ 为系统总粒子数，$N_i$ 为分布在能级 $i$ 上的粒

子数。(  )

2. 能量标度零点选择不同,粒子配分函数值不同。(  )

3. 配分函数值与能量标度零点选择无关。(  )

4. 平动配分函数与体积无关。(  )

5. 转动配分函数与体积无关。(  )

6. 振动配分函数与体积无关。(  )

7. 设分子的平动、振动、转动、电子等配分函数分别以 $q_t$、$q_v$、$q_r$、$q_e$ 等表示,则分子配分函数 $q$ 的因子分解性质可表示为:$\ln q = \ln q_t + \ln q_v + \ln q_r + \ln q_e$。(  )

8. 对非定域的独立子系统,热力学函数熵 $S$ 与分子配分函数 $q$ 的关系为:$S = \frac{U}{T} + k \ln \frac{q^N}{N!}$。(  )

9. 由理想气体组成的系统是独立子系统。(  )

10. 由非理想气体组成的系统是非独立子系统。(  )

11. 由气体组成的统计系统是离域子系统(非定域子系统)。(  )

12. 由晶体组成的统计系统是定域子系统。(  )

13. 假设晶体上被吸附的气体分子间无相互作用,则可把该气体系统视为定域的独立子系统。(  )

14. 系综的定义是:构想的具有与所研究的具体系统同样条件的(如 $N$、$V$、$E$ 一定等等)大量的($N$ 个)系统的集合。(  )

**二、选择题**

**选择正确答案的编号,填在各题之后的括号内:**

1. $O_2$与 HI 的转动特征温度 $\Theta_r$ 分别为2.07 K 及9.00 K。在相同温度下,$O_2$与 HI 的转动配分函数之比为(  )。

(A) 0.12:1  (B) 2.2:1  (C) 0.23:1  (D) 4.4:1

2. $N_2$与 CO 的转动特征温度 $\Theta_r$ 分别为2.86 K 及2.77 K。在相同温度下,$N_2$与 CO 的转动配分函数之比为(  )。

(A) 1.03:1  (B) 0.97:1  (C) 0.48:1  (D) 1.94:1

3. (选自清华大学1999年考研试题)在统计热力学中,零点能(基态分子的能量)的选择可影响下列各量的值(  )。

(A) 热力学能 $U$  (B) 熵 $S$  (C) 压力 $p$

(D) Gibbs 函数 $G$  (E) 热容 $C_p$

4. 按照统计热力学系统分类原则,下述系统中属于非定域独立子系统的是(  )。

(A) 由压力趋于零的氧气组成的系统

(B) 由高压下的氧气组成的系统

(C) 由 NaCl 晶体组成的系统

5. 不同运动状态的能级间隔不同，对于分子其平动、转动和振动的能级间隔大小顺序为（　　）。

(A) $\Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_t > \Delta\varepsilon_r$　　(B) $\Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_r > \Delta\varepsilon_t$

(C) $\Delta\varepsilon_t > \Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_r$　　(D) $\Delta\varepsilon_r > \Delta\varepsilon_t > \Delta\varepsilon_v$

6. 对定域子系统，某种分布所拥有的微观状态数 $W_D$ 为（　　）。

(A) $W_D = N!\prod_i \frac{g_i^{N_i}}{g_i^{N_i!}}$　　(B) $W_D = N!\prod_i \frac{N_i^{g_i}}{N_i!}$

(C) $W_D = \prod_i \frac{N_i^{g_i}}{N_i!}$　　(D) $W_D = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$

7. 对于玻尔兹曼统计分布，（　　）。

(A) 玻尔兹曼分布就是最概然分布，它可以代表平衡分布

(B) 玻尔兹曼分布就是平衡分布，它不是最概然分布

(C) 玻尔兹曼分布不是最概然分布，它也不代表平衡分布

8. 玻尔兹曼分布（　　）。

(A) 就是最概然分布，也是平衡分布

(B) 不是最概然分布，也不是平衡分布

(C) 只是最概然分布，但不是平衡分布

(D) 不是最概然分布，但是平衡分布

9. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是（　　）。

(A) 振动配分函数 $q_v$　　(B) 平动配分函数 $q_t$

(C) 转动配分函数 $q_r$

10. 一定量纯理想气体，定温变压时（　　）。

(A) 转动配分函数 $q_r$ 变化　　(B) 振动配分函数 $q_v$ 变化

(C) 平动配分函数 $q_t$ 变化

三、填空题

在以下各小题的"______"处填上答案：

1. 统计热力学是从物质的微观模型去推演宏观性质，在这方面，它弥补了______的不足。

2. (选自四川大学2000年考研试题)统计热力学的基本假设是______。

3. (选自南京化工大学2000年考研试题)玻尔兹曼分布律的数学式 $\frac{n_i}{N} =$

$\frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{q}$ 中，$q$ 的定义式为______，称为粒子的配分函数。

4. 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的______。

5. 质量为 $m$ 的理想气体分子在边长为 $a$ 的立方容器中运动，其移动能为 $\epsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$，能量为$\frac{14h^2}{8ma^2}$ 的移动能级的简并度为______。

6. 对于三维平动子，体积增加，微观状态数增多是因为______间隔变小之故。

7. 线性刚体转子转动能级的简并度为______，一维简谐振子振动能级的简并度为______。

8. 粒子数 $N$ 和能量 $E$ 一定的统计热力学平衡系统中，不同能级上拥有不同数目的分子，系统的这种状态就叫做______。

9. 有9个独立的定域粒子分布在 $\epsilon_0$、$\epsilon_1$、$\epsilon_2$ 三个能级上，在 $\epsilon_0$ 能级上有 5 个粒子，在 $\epsilon_1$ 能级上有 3 个粒子，在 $\epsilon_2$ 能级上有 1 个粒子。这 3 个能级的简并度分别为 $g_0=1$，$g_1=3$，$g_2=2$。这一分布的微观状态数为______。

10. 对于 $N$、$E$、$V$ 一定的系统，每个微观状态出现的概率应为______，任一能级分布 $x$ 出现的概率为______。

11. 系统的粒子数 $N$、体积 $V$ 及总能量 $E$ 确定后，则每个粒子的能级______，相应简并度______，该宏观状态所拥有的总微观状态数______。(选填"确定"、"不确定")

12. 分子配分函数 $q$ 的定义式是______，$q_0$ 定义式是______。

13. 能量零点的标度不同，分子的配分函数______。

14. 分子能级的简并度 $g$ 与各运动形式能级的简并度 $g_t$、$g_v$、$g_r$、$g_e$、$g_n$ 之间的关系是______。

15. 温度愈高，配分函数之值愈______。(选填"大"、"小")在相同温度下，粒子______的配分函数之值最大，粒子______的配分函数之值最小。(选填"平动"、"转动"、"振动")

16. 纯物质完整晶体在 $T\to 0$ K 时，系统的总微观状态数 $\Omega$ 为______。

17. 均相系统经历一个可逆微变后，$dU=\sum_j U_j dN_j+\sum_j N_j dU_j$，上式右边的第一项相当于热力学中的______，第二项相当于热力学中的______。

18. 用统计热力学计算得到 $N_2O$ 气体在25 ℃时的标准摩尔熵为220.0 J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$，由热力学第三定律得到的是215.2 J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$。作为热力学数据使用，较为可靠的是______。两者之差称为______。

19. 能量标度零点选择的不同，对热力学量______有影响，而对热力学量

______无影响。(选填"$U$"、"$H$"、"$S$"、"$A$"、"$G$"、"$C_{V,m}$"。)

20.(**选自天津大学1999年考研试题**)

(1) 独立子系统的热力学能 $U$ 与配分函数 $q$ 的关系式为______;离域子系统的熵与配分函数 $q$ 的关系式为______。

(2) NO 分子在平、转、振三种运动的第一激发态上的统计权重 $g_t$ = ______,$g_r$ = ______,$g_v$ = ______。

(3) 25 ℃、$10^5$ Pa 时1 mol NO 气体(理想气体)中分子的平动配分函数 $q_t$ = ______(已知玻尔兹曼常量 $k=1.380\ 7\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$,普朗克常量 $h=6.626\times10^{-34}$ J·s)(计算出具体数值)。

21.(**选自清华大学1999年考研试题**)根据 Boltzmann 分布定律,在最概然分布时,分布的两个非简并能级 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 上的分子数之比 $n_1/n_2$ = ______。

22. 系统的正则配分函数定义为______。式中的______为系统态 $j$ 的能量。

**四、计算题**

1. HCl 分子的振动能级间隔 $\Delta\varepsilon_v=5.94\times10^{-20}$ J,计算298 K 时某一能级和其较低一能级上的分子数之比。对于 $I_2$分子 $\Delta\varepsilon_v=0.43\times10^{-20}$ J,请作同样计算。(已知玻尔兹曼常量 $k=1.38\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$。)

2.(**选自四川大学2000年考研试题**)$I_2$分子的振动能级间隔是$0.426\times10^{-20}$ J,则在25 ℃时,两相邻振动能级分子数之比。(已知玻尔兹曼常量 $k=1.38\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$。)

3. 计算1 000 K,101 325 Pa 时,1 mol $H_2$分子的平动配分函数。(已知 $H_2$的摩尔质量为2.016 g·mol$^{-1}$,$h=6.626\times10^{-34}$ J·s,$k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$)

4. 已知 $I_2$(g)的谐振频率为$6.427\times10^{12}$ s$^{-1}$,试计算 $I_2$(g)的振动特征温度及300 K 时的振动配分函数 $q_v$。(已知 $h=6.626\times10^{-34}$ J·s,$k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$)

5. 已知 HI 的转动惯量为$42.70\times10^{-48}$ kg·m$^2$,谐振频率为$66.85\times10^{12}$ s$^{-1}$,试计算100 ℃时 HI 分子的转动配分函数 $q_r$ 和振动配分函数 $q_v$。(已知 $h=6.626\times10^{-34}$ J·s,$k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$)

6. 用式 $S_{m,t}=R\left[\frac{5}{2}+\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V_m}{h^3L}\right]$ 计算 Ar 在25 ℃时的标准熵。(已知 Ar 的摩尔质量为39.95 g·mol$^{-1}$,$k=1.38\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$,$h=0.662\ 6\times10^{-33}$ J·s。)

**五、证明题**

试由 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 及 $U=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$ 出发,推证对单原子理想气体 $C_{V,m}$

$= \frac{3}{2}R$。

六、问答题

1. 玻尔兹曼分布律的应用条件是什么？

2. 统计热力学有哪些基本假设？

## 综合练习题答案

一、是非题

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. √ | 2. √ | 3. × | 4. × | 5. √ | 6. √ | 7. √ |
| 8. √ | 9. √ | 10. √ | 11. √ | 12. √ | 13. √ | 14. √ |

二、选择题

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. B | 2. C | 3. A | 4. A | 5. B | 6. A | 7. A |
| 8. A | 9. B | 10. C | | | | |

三、填空题

1. 热力学

2. (i) 当 $N \to \infty$ 的极限情况下，在实际系统中任何力学量的长时间平均值 $\langle G_t \rangle$ 等于系综平均值 $\langle G \rangle$，只要统计系综和实际系统的热力学状态及环境完全相同。(ii) 孤立系统的全部可能达到的量子态是等概率的。

3. $q \overset{\text{def}}{=\!=} \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$　　4. 简并度　　5. 6　　6. 平动能级

7. $2J+1$　1　　8. 分布　　9. 27 216　　10. $\frac{1}{\Omega}$　$\frac{\Omega_x}{\Omega}$

11. 确定　确定　确定　　12. $\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}$　$\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j^0/kT}$

13. 不同　　14. $g = g_t \cdot g_v \cdot g_r \cdot g_e \cdot g_n$　　15. 大　平动　振动

16. 1　　17. $\delta Q_r$　$-p\mathrm{d}V$　　18. 前者　残余熵

19. $U, H, A, G$　$S, C_{V,m}$

20. (1) $U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$　$S = Nk\ln\frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$　(2) $g_t = 3$　$g_r = 1$　$g_v = 1$

(3) $3.93 \times 10^{29}$

21. $\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$　　22. $Z \overset{\text{def}}{=\!=} \sum e^{-E_j/kT}$　$E_j$

四、计算题

1. 解　(1) 对于振动，$g_i = 1$

$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon_v/kT} =$

$$e^{-5.94\times10^{-20}\,\text{J}/(1.38\times10^{-23}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298\,\text{K})}=e^{-14.44}=5.33\times10^{-7}\approx0$$

(2) 对于 $I_2$分子，同理有

$$\frac{N_i}{N_j}=e^{-0.43\times10^{-20}\,\text{J}/(1.38\times10^{-23}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298\,\text{K})}=0.351$$

**2. 解** 振动能级，$g_i=1$

$$\frac{N_i}{N_j}=\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}}=e^{-\Delta\varepsilon_v/kT}=e^{-0.426\times10^{-20}\,\text{J}/(1.38\times10^{-23}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298\,\text{K})}=0.355$$

**3. 解** $q_t=V\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$

将 $H_2$视为理想气体，先算得 $H_2$分子的质量 $m$ 及体积 $V$：

$$m=\frac{2.016\times10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}}=3.348\times10^{-27}\,\text{kg}$$

$$V=\frac{1\,\text{mol}\times8.314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times1\,000\,\text{K}}{101\,325\,\text{Pa}}=0.082\,05\,\text{m}^3$$

代入 $q_t$ 计算式，解得：

$$q_t=1.396\times10^{30}$$

**4. 解** $\Theta_v=\dfrac{h\nu}{k}=\left[\dfrac{(6.626\times10^{-34})\times(6.427\times10^{12})}{13.81\times10^{-24}}\right]\text{K}=308.4\,\text{K}$

$$q_v=\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}=\frac{e^{-308.4\,\text{K}/(2\times300\,\text{K})}}{1-e^{-308.4\,\text{K}/300\,\text{K}}}=0.931$$

**5. 解** $\Theta_r=\dfrac{h^2}{8\pi^2Ik}=$

$$\frac{(6.626\,2\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})^2}{8\times3.141\,6^2\times(42.70\times10^{-48}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2)\times(1.381\times10^{-23}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1})}=9.430\,\text{K}$$

$$q_r=T/\sigma\Theta_r=\frac{373.15\,\text{K}}{1\times9.430\,\text{K}}=39.57$$

$$\Theta_v=\frac{h\nu}{k}=\left[\frac{(0.662\,6\times10^{-33})\times(66.85\times10^{12})}{13.81\times10^{-24}}\right]\text{K}=3\,209\,\text{K}$$

$$q_v=\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}=\frac{e^{-3\,209\,\text{K}/(2\times373.15\,\text{K})}}{1-e^{3\,209\,\text{K}/373.15\,\text{K}}}=0.013\,57$$

$$q_v^0=(1-e^{-3\,209\,\text{K}/373.15\,\text{K}})^{-1}=1.000\,2$$

**6. 解** $m=\dfrac{M}{L}=\dfrac{39.95\times10^{-3}\,\text{kg}}{6.022\times10^{23}}=6.634\times10^{-26}\,\text{kg}$

$$V_m=\frac{RT}{p}=\frac{8.314\times298.15}{101\,325}=0.024\,46\,\text{m}^3$$

$$S_m^\ominus=S_{m,t}^\ominus=\left\{8.314\times\left[\frac{5}{2}+\ln\frac{(2\pi\times6.634\times10^{-26}\times13.81\times10^{-24}\times298.15)^{3/2}\times0.024\,46}{(6.626\times10^{-34})^3\times6.022\times10^{23}}\right]\right\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=154.7\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

五、证明题

**证明** 因为理想气体系统为非定域的独立体子系统，故有

$$Z = \frac{q^N}{N!}$$

代入 $U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$，则

$$U = kT^2\left[\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T}\right]_{V,N} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

$q = q_t q_r q_v$，对单原子理想气体只有平动，而无转动、振动

$$q = q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

代入 $U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = NkT^2\left\{\frac{\partial \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V\right]}{\partial T}\right\}_V = \frac{3}{2}NkT$

则 $$U_m = \frac{3}{2}RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial\left(\frac{3}{2}RT\right)}{\partial T}\right]_V = \frac{3}{2}R$$

六、问答题

**1. 答** 独立子系统。

**2. 答** (i) 当 $N \to \infty$ 的极限情况下，在实际系统中任何力学量的长时间平均值 $\langle G_t \rangle$ 等于系综平均值 $\langle G \rangle$，只要统计系综和实际系统的热力学状态及环境完全相同。

(ii) 孤立系统的全部可能达到的量子态是等概率的。用于 $N,V,T$ 一定的封闭系统时可表述为：能量相同的各量子态有相同的概率。

# 第六章　化学动力学基础

## 基本原理及公式

**1. 化学反应速率的定义**

(1) 反应的转化速率的定义

设有化学反应，其计量方程为

$$0 = \sum_{B} \nu_B B$$

该化学反应的转化速率可由下式定义为

$$\dot{\xi} \xlongequal{\text{def}} \frac{d\xi}{dt}$$

设反应的参与物的物质的量为 $n_B$ 时，因有 $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$，上式可改写成

$$\dot{\xi} \xlongequal{\text{def}} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{dt}$$

式中，$\xi$ 为化学反应进度；$t$ 为反应时间；$\dot{\xi}$ 为化学反应转化速率。

(2) 定容反应的反应速率

对于定容反应，反应系统的体积 $V$ 不随时间而变化，则 B 的物质的量浓度 $c_B = \frac{n_B}{V}$，于是有

$$\dot{\xi} \xlongequal{\text{def}} \frac{d\xi}{dt} = \frac{V}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt}$$

定义

$$\upsilon \xlongequal{\text{def}} \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt}$$

上式作为定容反应的反应速率 $\upsilon$ 的常用定义。

由上式，对反应



$$aA + bB \longrightarrow yY + zZ$$

则有

$$\upsilon = -\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{y}\frac{dc_Y}{dt} = \frac{1}{z}\frac{dc_Z}{dt}$$

式中，$-\frac{dc_A}{dt}$、$-\frac{dc_B}{dt}$ 叫做反应物 A、B 的消耗速率；

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

$$v_B = -\frac{dc_B}{dt}$$

$\frac{dc_Y}{dt}$、$\frac{dc_Z}{dt}$ 叫做生成物 Y、Z 的增长速率：

$$v_Y = \frac{dc_Y}{dt}$$

$$v_Z = \frac{dc_Z}{dt}$$

在气相反应中，常用混合气体组分的分压的消耗速率和增长速率来表示反应速率，若为理想混合气体，则有 $p_B = c_B RT$，于是有

$$v_{B,p} = \pm \frac{dp_B}{dt} = \pm RT \frac{dc_B}{dt}$$

若

$$x_A \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}}$$

$x_A$ 通常称为 A 的动力学转化率，当反应系统为定容时，则有

$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A) \text{ 及 } v_A = -\frac{dc_A}{dt} = c_{A,0}\frac{dx_A}{dt}$$

**2. 反应速率与浓度的关系**

(1) 反应速率与浓度关系的经验方程

对于反应：$aA + bB \longrightarrow yY + zZ$

其反应速率与物质的量浓度的关系可通过实验测定得到：

$$v_A = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$$

该式叫化学反应的速率方程或叫化学反应的动力学方程。式中，$\alpha$、$\beta$ 是对反应物 A 及 B 的反应级数，而 $\alpha + \beta = n$ 叫反应的总级数，$k_A$ 叫对反应物 A 的宏观反应速率系数。

注意，对理想混合气体反应，当用组分 B 的分压随时间的消耗或增长速率表示反应速率时，若以 $k_{B,p}$ 表示速率系数，则有

$$k_{B,p} = k_{B,c}(RT)^{1-n}$$

式中，$k_{B,c}$ 为理想混合气体反应中同一组分用物质的量浓度 $c$ 表示的速率系数；$n$ 为反应总级数。

(2) 反应速率方程的微分和积分形式

① 一级反应

若实验确定某反应物 A 的消耗速率与反应物 A 的物质的量浓度的一次方

成正比，则为**一级反应**，其微分速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A$$

设 $c_{A,0}$ 为 $t=0$ 时反应物的浓度，则其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_A}\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}$$

或

$$t=\frac{1}{k_A}\ln\frac{1}{1-x_A}$$

**一级反应的特征**

(i) 反应速率系数 $k_A$ 的单位为$[t]^{-1}$；(ii) 反应物 A 的反应的半衰期 $t_{1/2}=\frac{0.693}{k_A}$，与初始浓度 $c_{A,0}$ 无关；(iii) $\ln\{c_A\}$-$\{t\}$ 图为一直线。

② 二级反应

(i) 反应物只有一种的情况

若实验确定某反应物 A 的反应速率与 A 的物质的量浓度的二次方成正比，即为二级反应，其微分速率方程可表述为

$$v_A=-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A^2$$

其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_A}\left(\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}\right)$$

或

$$t=\frac{x_A}{k_A c_{A,0}(1-x_A)}$$

(ii) 反应物有两种的情况

如反应 $aA+bB\longrightarrow yY+zZ$

若实验确定，反应物 A 的消耗速率与反应物 A 及 B 各自浓度的一次方成正比，则总反应级数为二级，其微分速率方程可表述为

$$v_A=-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A c_B$$

其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_A\left(\frac{b}{a}c_{A,0}-c_{B,0}\right)}\ln\frac{(c_{A,0}-c_{A,x})c_{B,0}}{\left(c_{B,0}-\frac{b}{a}c_{A,x}\right)c_{A,0}}$$

或

$$t=\frac{1}{k_A\left(\frac{b}{a}c_{A,0}-c_{B,0}\right)}\ln\frac{c_{B,0}(1-x_A)}{\left(c_{B,0}-\frac{b}{a}c_{A,0}x_A\right)}$$

当 $a=1, b=1$，即反应的计量方程为



$$\mathrm{A+B \longrightarrow Y+Z}$$

其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_{\mathrm{A}}(c_{\mathrm{A},0}-c_{\mathrm{B},0})}\ln\frac{(c_{\mathrm{A},0}-c_{\mathrm{A},x})c_{\mathrm{B},0}}{c_{\mathrm{A},0}(c_{\mathrm{B},0}-c_{\mathrm{A},x})},\ (c_{\mathrm{A},0}\neq c_{\mathrm{B},0})$$

或
$$t=\frac{1}{k_{\mathrm{A}}(c_{\mathrm{A},0}-c_{\mathrm{B},0})}\ln\frac{c_{\mathrm{B},0}(1-x_{\mathrm{A}})}{(c_{\mathrm{B},0}-c_{\mathrm{A},0}x_{\mathrm{A}})},\ (c_{\mathrm{A},0}\neq c_{\mathrm{B},0})$$

**只有一种反应物的二级反应的特征**

(i) 二级反应的速率系数 $k_{\mathrm{A}}$ 的单位为$[t]^{-1}\cdot[c]^{-1}$;

(ii) 反应物 A 的半衰期 $t_{1/2}=\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}k_{\mathrm{A}}}$，即二级反应的反应物 A 的半衰期与初始浓度 $c_{\mathrm{A},0}$ 成反比；

(iii) $\frac{1}{\{c_{\mathrm{A}}\}}$-$\{t\}$ 图为一直线。

③ $n$ 级反应



反应：$\mathrm{A \longrightarrow Y}$

若对 A 是 $n$ 级反应，则其微分速率方程为

$$v_{\mathrm{A}}=-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{A}}^{n}$$

其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_{\mathrm{A}}(n-1)}\left(\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{n-1}}-\frac{1}{c_{\mathrm{A},0}^{n-1}}\right),\ (n\neq 1)$$

或
$$t=\frac{1}{k_{\mathrm{A}}(n-1)}\left[\frac{1-(1-x_{\mathrm{A}})^{n-1}}{c_{\mathrm{A},0}^{n-1}(1-x_{\mathrm{A}})^{n-1}}\right],\ (n\neq 1)$$

$n$ 级反应的半衰期为

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{A},0}^{n-1}},\ (n\neq 1)$$

**(3) 建立反应速率方程的方法**

① 积分法

**积分法(尝试法或作图法)，该法是将所得实验数据(通常是反应物或生成物的浓度随反应时间变化的对应关系)分别代入一、二级反应的积分速率方程中，若代入某级反应的积分速率方程中求得相应的速率系数不随反应物浓度而变，保持为常数，则证实该反应为某级反应。**或作 $\ln\{c_{\mathrm{A}}\}$-$\{t\}$ 图及作$\frac{1}{\{c_{\mathrm{A}}\}}$-$\{t\}$ 图为直线，则分别为一级及二级反应。

② 微分法

$$n=\frac{\ln\left\{-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A},1}}{\mathrm{d}t}\right\}-\ln\left\{-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A},2}}{\mathrm{d}t}\right\}}{\ln\{c_{\mathrm{A},1}\}-\ln\{c_{\mathrm{A},2}\}}$$

③ 半衰期法

除一级反应外，对某反应，如以两个不同的开始浓度 $(c_{A,0})_1$、$(c_{A,0})_2$ 进行实验，分别测得半衰期为 $(t_{1/2})_1$ 及 $(t_{1/2})_2$，则有

$$n = 1 + \frac{\ln\{t_{1/2}\}_1 - \ln\{t_{1/2}\}_2}{\ln\{c_{A,0,2}\} - \ln\{c_{A,0,1}\}}$$

④ 隔离法

对于二种或二种以上的反应物的反应，例如

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$$

则需分别确定 $\alpha$、$\beta$ 值，采用**隔离法**，其原理是：例如先确定 $\alpha$，则实验过程中使 B 的浓度比 A 的浓度大大过量，于是在反应过程中 B 的浓度变化极小，可视为常数，则有

$$-\frac{dc_A}{dt} = k'_A c_A^{\alpha}, k'_A = k_A c_B^{\beta}$$

因为 $c_B$ 为常数，所以 $k'_A$ 亦为常数，这样就可利用以上的各种方法确定 $\alpha$。对 $\beta$，亦采用同样方法使 A 的浓度比 B 的浓度大大过量，就可确定 $\beta$。

**3. 反应机理及元反应**

(1) 反应机理

反应机理研究的内容是揭示一个化学反应由反应物到生成物的反应过程中究竟经历了哪些真实的反应步骤，这些真实反应步骤的集合构成**反应机理**，而总的反应，则称为**总包反应**。

(2) 元反应与反应分子数

反应机理中的每一步都代表反应的真实步骤，称之为**元反应**。元反应中实际参加反应的反应物的分子数，称为**反应分子数**。反应分子数可区分为**单分子反应**，**双分子反应**，**三分子反应**；四分子反应几乎不可能发生，因为四个分子同时在空间某处相碰撞的概率实在是太小了。

注意，不要把反应分子数与反应级数相混淆，它们是两个完全不同的物理概念，前者是元反应中实际参加的反应物分子数，只能是1、2、3这样的正整数；而后者是反应速率方程中浓度项的幂指数，可以为正数、负数、整数或分数。

(3) 元反应的质量作用定律

对总包反应，其反应的速率方程必须通过实验来建立，即通过实验来确定参与反应的各个反应物的级数，而不能由反应的计量方程的化学计量数直接写出。

而对元反应，它的反应速率与元反应中各反应物浓度的幂乘积成正比，其中各反应物浓度的幂指数为元反应方程中各反应物的分子数。这一规律称为元反

应的质量作用定律。

**4. 反应速率与温度的关系**

(1) 阿仑尼乌斯方程

阿仑尼乌斯(Arrhenius)通过实验研究提出反应的速率系数与温度的关系式为

$$k_A = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中，$E_a$ 称为活化能，$k_0$ 叫指[数]前参量。应用时，阿仑尼乌斯方程可变换成多种形式。把上式应用于主反应物 A，并取对数对温度 $T$ 微分，得

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{k_A\}}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2}$$

若视 $E_a$ 与温度无关，把上式进行定积分和不定积分，分别有

$$\ln\frac{k_{A,2}}{k_{A,1}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\{k_A\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{k_0\}$$

(2) 活化能 $E_a$ 及指前参量 $k_0$

① 活化能 $E_a$ 及指前参量 $k_0$ 的定义

按 IUPAC 的建议，通常采用阿仑尼乌斯方程作为 $E_a$ 及 $k_0$ 的定义式，即

$$E_a \overset{\text{def}}{=\!=} RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln\{k_A\}}{\mathrm{d}T}$$

$$k_0 \overset{\text{def}}{=\!=} k_A \exp(E_a/RT)$$

**② 托尔曼对元反应活化能的统计解释**

$$E_a = \langle E^{\ddagger}\rangle - \langle E\rangle$$

式中，$\langle E^{\ddagger}\rangle$ 为活化分子(发生反应的分子)的平均摩尔能量，$\langle E\rangle$ 为反应物分子的平均摩尔能量。注意，不要把对活化能的统计解释与活化能的定义相混淆。

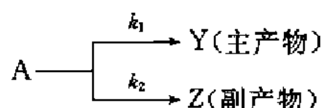
**5. 复合反应的动力学**

(1) 基本型的复合反应

① 平行反应

有一种或几种相同反应物参加的向不同方向进行的同时存在的反应称为平行反应。

设有一平行反应：




若两个反应都是单分子反应(或一级反应),则有

$$\frac{dc_Y}{dt}=k_1c_A, \quad \frac{dc_Z}{dt}=k_2c_A$$

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{dc_Y}{dt}+\frac{dc_Z}{dt}=k_1c_A+k_2c_A=(k_1+k_2)c_A$$

其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_1+k_2}\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}$$

或

$$t=\frac{1}{k_1+k_2}\ln\frac{1}{1-x_A}$$

而

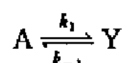
$$\frac{c_Y}{c_Z}=\frac{k_1}{k_2}$$

即反应分子数相同的两元反应(或级数相同的两总包反应)的平行反应,当 $c_{Y,0}=0$ 及 $c_{Z,0}=0$ 时其主、副产物浓度之比等于其速率系数之比。

② 对行反应

正、逆方向同时进行的反应叫**对行反应**,又称为**可逆反应**。

设有一对行反应



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y$$

式中,$k_1$、$k_{-1}$ 分别为正逆反应的微观速率系数。

若正、逆反应都是单分子反应(或为一级反应),则

正向反应,A 的消耗速率:$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A$

逆向反应,A 的增长速率:$\frac{dc_A}{dt}=k_{-1}c_Y$

则上述对行反应 A 的净消耗速率:$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A-k_{-1}c_Y$

其积分速率方程为

$$t=\frac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\frac{k_1}{k_1-(k_1+k_{-1})x_A}$$

对行反应的正、逆反应的活化能与定容反应的反应热力学能[变]的关系为

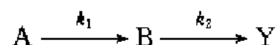
$$E_{正}-E_{逆}=\Delta_rU_m(T)$$

③ 连串反应

当一个反应的部分或全部生成物是下一个反应的部分或全部反应物时的反

应称为连串反应。

设有一连串反应



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Y$$

若两步反应均为单分子反应(或为一级反应),则

A 的消耗速率：$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_1c_A$

B 的增长速率：$\dfrac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_2c_B$

Y 的增长速率：$\dfrac{dc_Y}{dt}=k_2c_B$

由上述微分速率方程积分或解微分方程可得

$$c_A=c_{A,0}e^{-k_1t}$$

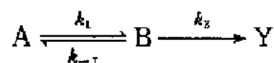
$$c_B=c_{A,0}\frac{k_1}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$$

$$c_Y=c_{A,0}\left(1-\frac{k_2e^{-k_1t}-k_1e^{-k_2t}}{k_2-k_1}\right)$$

在连串反应中,若其中有一步的速率系数对总反应速率起着决定性影响,即谓之速率控制步骤。

(2) 复合反应速率方程的近似处理法

考虑如下的由一对行反应与一连串反应组合而成的复合反应：



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_2} Y$$

其速率方程的建立,可采用近似处理法。

① 稳态近似法

对上述复合反应中,若 $k_1 \ll (k_{-1}+k_2)$,即在给定的复合反应中,中间物是非常活泼的,所以反应系统中,中间物 B 一般不会积聚起来,比之反应物或产物的浓度中间物 B 的浓度 $c_B$ 是很小的,所以可近似地看做不随时间而变,用数学式表达就是

$$\frac{dc_B}{dt}=0$$

中间物浓度不随时间而变的阶段称做稳态。

例如,以给定的复合反应为例,若各步均为单分子反应(或一级反应),有

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_1c_A-k_{-1}c_B$$

$$\frac{dc_Y}{dt}=k_2c_B$$

而由稳态近似法 $$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t} = k_1 c_A - (k_{-1} + k_2)c_B = 0$$

有 $$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2}$$

代人上述微分方程，得

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = \left(k_1 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2}\right)c_A$$

或 $$\frac{\mathrm{d}c_Y}{\mathrm{d}t} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}c_A$$

② 平衡态近似法

对上述复合反应，假设 $k_1 \gg k_2$ 及 $k_{-1} \gg k_2$，即在给定的复合反应中假定 B $\xrightarrow{k_2}$ Y 为速率控制步骤，在此步骤之前的对行反应可预先较快地达成平衡，从而有

$$\frac{c_B}{c_A} = K_c, \quad 即\ c_B = K_c c_A$$

又，B $\xrightarrow{k_2}$ Y 为速率控制步骤，且为单分子反应（或一级反应），则有

$$\frac{\mathrm{d}c_Y}{\mathrm{d}t} = k_2 K_c c_A$$

(3) 链反应

① 链反应的共同步骤

链反应的共同步骤一般分为三步，即链的引发；链的传递；链的终止。

② 链反应的分类

按照链传递时的不同机理，可以把链反应区分为直链反应和支链反应。前者是每消耗一个活性质点（自由基或自由原子）只产生一个新的活性质点；后者是每消耗一个活性质点同时可产生两个或两个以上的新的活性质点。

③ 爆炸反应

爆炸反应分为两种，一为热爆炸，一为链爆炸。

热爆炸是由于反应大量放热而引起的。因为反应速率系数与温度是指数函数关系 $k_A = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$，如果释放出的反应热不能及时传出，则造成系统温度急剧升高，进而反应速率变得更快，放热更多，如此发展下去，最后导致爆炸。

链爆炸是由支链反应引起的，随着支链的发展，链传递物（活性质点）剧增，反应速率愈来愈大，最后导致爆炸。

**6. 催化剂对反应速率的影响**

(1) 催化剂的定义

1977年，IUPAC 推荐的定义是：存在少量就能显著加速反应而本身最后并无损耗的物质称为该反应的催化剂。

(2) 催化作用的共同特征

① 催化剂不能改变反应的平衡

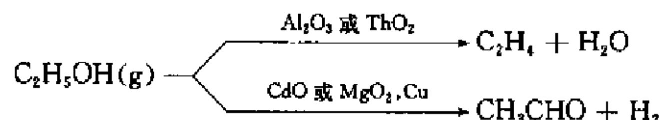
催化剂参加化学反应，加速了反应向平衡的到达，但不改变反应的平衡状态，即催化剂的加入不能改变标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

② 催化剂为反应开辟了一条新途径，降低了活化能

催化剂的加入为反应开辟了一条新途径，反应沿新途径与原途径同时发生，但新途径比原途径降低了活化能，从而加速了化学反应。

③ 催化剂具有选择性

例如，乙醇蒸气以 $Al_2O_3$或 $ThO_2$为催化剂时主要反应是脱水；以 CdO、$MgO_2$ 或 Cu 为催化剂时主要反应是脱氢，即




催化剂的上述作用叫选择性。

(3) 催化反应的分类

催化剂与反应物及生成物同处一相(气相或液相)的反应称为**均相催化**，催化剂与反应物及生成物处在不同相(如气-固相、固-液相)称为**多相催化**(或非均相催化)。

此外，催化反应还可根据催化剂的类型分为：**酸碱催化、络合催化、酶催化、金属催化、氧化物催化等**。

(4) 固体催化剂的基本知识

① 固体催化剂的组成

固体催化剂通常由三部分组成，即主催化剂＋助催化剂＋载体

主催化剂是催化剂的活性主体；助催化剂本身无活性(不是绝对的无活性)但可提高催化剂的活性或机械强度；载体则起着对主催化剂和助催化剂的承载作用或扩大表面积的分散作用。

② 催化剂的寿命、中毒及再生

催化剂使用时间长短称为催化剂的寿命；某些物质可使催化剂失去活性，叫

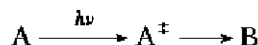
催化剂的中毒，又分为暂时中毒和永久中毒；暂时中毒的催化剂通过某种办法使其恢复活性叫催化剂的再生。

7. 光化学反应

(1) 光化学反应

由于吸收光量子(1个光量子能量 $\varepsilon = h\nu$)而引起的化学反应称为光化学反应(一般的化学反应中，活化能靠分子热运动的相互碰撞来积聚，所以叫热化学反应)。

光化学反应的过程可表示为



$$A \xrightarrow{h\nu} A^{\ddagger} \longrightarrow B$$

即反应物在第一步中吸收光量子 ($\varepsilon = h\nu$) 叫初级过程，这一过程中由于吸收光量子使反应分子 A 从基态跃迁到激发态 $A^{\ddagger}$，进一步再导致各种化学过程或物理过程的发生。第二步叫次级过程。

(2) 光化学基本定律及量子效率

光化学第一定律表述为：只有被系统吸收的光才可能产生光化学反应。不被吸收的光(透过的光和反射的光)则不能引起光化学反应。光化学第二定律表述为：在初级过程中，一个光量子活化一个分子。

光化学的量子效率 $\phi$ 定义为

$$\phi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收的光子数}}$$

$\phi$ 可以等于1，大于1，小于1。但多数光化学反应的量子效率不等于1。

$\phi > 1$ 是由于初级过程之后，接着又进行次级过程，激发态的分子在次级过程中可以引发链反应，此时 $\phi$ 可以大到$10^6$。$\phi < 1$ 的光化学反应是，当分子在初级过程吸收光量子之后，处于激发态的高能分子有一部分还未来得及反应便发生分子内的物理过程或分子间的传能过程而失去活性。

8. 溶液中的反应

(1) 笼效应和分子遭遇

溶液中的每个反应物分子都处在溶剂分子构筑起的笼之中，反应物分子与周围溶剂分子通过百余次碰撞才能冲出旧笼进入新笼，称之为笼效应。

当处在两个不同的笼中的两个反应物分子 A 与 B 冲出旧笼而扩散至新笼中遭遇在一起称为遭遇。

(2) 扩散控制与活化控制

溶液中的反应大体可以看做由两步组成：(i) 反应物分子通过冲出旧笼扩散至同一个笼中遭遇；(ii) 在新笼中遭遇的分子对发生化学反应。若第一步慢称为扩散控制；第二步慢称为活化控制。

**9. 反应的速率理论**

(1) 简单碰撞理论(SCT)

① 简单碰撞理论的基本假设(模型)

(i) 分子可看做硬球，无内部结构和相互作用；(ii) 反应分子必须通过碰撞才可能发生反应；(iii) 并非所有碰撞都能发生反应，相互碰撞的两个分子(简称分子对)的能量达到或超过某一定值 $\varepsilon_0$(阈能)时，反应才能发生，这样的碰撞称为活化碰撞；(iv)在反应过程中，反应分子的运动速度分布始终遵守麦克斯韦-玻尔兹曼分布。

② 简单碰撞理论的基本公式

从简单碰撞理论的基本假设出发，推出理论公式，可用以下数学式表达

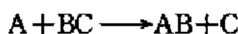
$$k_{\mathrm{A}} = P\sigma_{\mathrm{AB}}L\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-E_0/RT}$$

式中，$P$ 为概率因子；$\sigma_{\mathrm{AB}}$ 为碰撞截面；$\mu$ 为 A、B 分子的折合质量；$L$ 为阿伏加德罗常量；$k$ 为玻耳兹曼常量；$E_0 = L\varepsilon_0$ 称为摩尔阈能。

(2) 活化络合物理论(ACT)

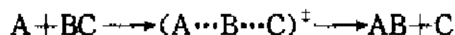
① 基本概念

设以双分子反应为例



$$\mathrm{A+BC \longrightarrow AB+C}$$

反应过程中随着 A、B、C 三原子相对位置的改变形成活化络合物(过渡状态)：



$$\mathrm{A+BC \longrightarrow (A\cdots B\cdots C)^{\ddagger} \longrightarrow AB+C}$$

把上述反应过程中的 A、B 和 C 中全部原子核及电子组成的系统看做是一个量子力学实体，称之为超分子。

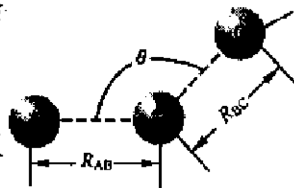



图6-1 超分子的构型
($0 \leqslant \theta \leqslant \pi$，例如当 $R_{\mathrm{AB}} = \infty$，$R_{\mathrm{BC}} = (R_{\mathrm{BC}})_{平衡}$ 时，相当于 A + BC 的状态；当 $R_{\mathrm{BC}} = \infty$，$R_{\mathrm{AB}} = (R_{\mathrm{AB}})_{平衡}$ 时，相当于 AB+C 的状态)

超分子势能 $E$ 与其中各原子的相对位置有关，如图 6-1 所示，是 $R_{\mathrm{AB}}$、$R_{\mathrm{BC}}$ 及 $\theta$ 的函数，即

$$E = E(R_{\mathrm{AB}}, R_{\mathrm{BC}}, \theta)$$

当 $\theta = 180°$ 时(即 A 分子与 BC 分子发生共线碰撞)，则

$$E = E(R_{\mathrm{AB}}, R_{\mathrm{BC}})$$

据上述的函数关系(具体关系，求解超分子的薛定谔方

程而得)，以 $E$ 为纵坐标，$R_{AB}$、$R_{BC}$ 为横坐标作图可得势能面(见图6-2)。

② 活化络合物理论的基本假设

该理论提出如下的基本假设(模型)：

(i) 在制作势能面图时可采用玻恩-奥本海默近似；(ii) 在势能面上，凡从反应物区出发越过能垒的超分子都可变为产物；(iii) 反应物分子的能量服从麦克斯韦-玻尔兹曼分布，活化络合物的物质的量浓度可按平衡理论来处理；(iv) 超分子逾越能垒的规律服从经典力学，量子效应可以忽略不计。

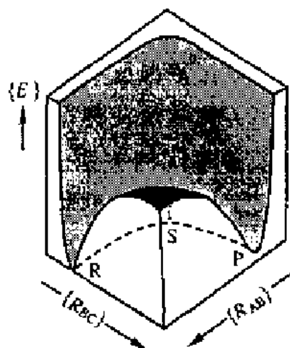



图6-2　势能面

③ 活化络合物理论的数学表达式

对双分子反应，由理论的基本假设出发，得到理论的基本公式，即数学表达式如下：

(i) 统计热力学表达式

$$k_A = \frac{kT}{h}L\frac{q_{0,(AB^{\ddagger})}/V}{q_{0,A}/V \cdot q_{0,B}/V}e^{-\Delta E_0^{\ddagger}/RT}$$

式中，$q_0$ 为粒子在基态时的配分函数，$V$ 为系统体积，$\Delta E_0^{\ddagger}$ 为由处于基态的反应物生成活化络合物的摩尔能量差。$k$、$h$、$L$ 分别为玻尔兹曼常量、普朗克常量及阿伏加德罗常量。

(ii) 热力学表达式

对双分子理想气体反应

$$k_A = \frac{kT}{h}\left(\frac{RT}{p^{\ominus}}\right)\exp\left(\Delta_r S_m^{\ominus,\ddagger}/R\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^{\ominus,\ddagger}}{RT}\right)$$

式中，$\Delta_r H_m^{\ominus,\ddagger}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus,\ddagger}$ 分别为由反应物 A、B 生成活化络合物 $AB^{\ddagger}$ 的摩尔活化焓、摩尔活化熵。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 零级、一级、二级反应速率方程及其积分速率方程的应用。

(2) 应用积分法、微分法、半衰期法及隔离法等方法建立反应的速率方程。

(3) 阿仑尼乌斯方程的各种形式及其应用，反应的摩尔活化能的计算。

(4) 平行反应、对行反应等的积分速率方程的应用(主要为1—1级反应)。

(5) 应用平衡态近似法及稳态近似法推导或证明机理速率方程；推导表观活化能与元反应活化能的关系。

【考试热点】

(1) 化学反应转化速率的定义。

(2) 化学反应速率的定义;用不同反应参与物表示的反应物的消耗速率,产物增长速率间的关系。

(3) 反应级数的物理意义。

(4) 反应速率系数的物理意义,不同级数的反应速率系数的单位。

(5) 用不同反应参与物(反应物或产物的计量系数分别为 $a$、$b$、$y$、$z$)表示反应速率时其速率方程中的速率系数之间的关系。

(6) 零级、一级、二级反应的特征(特别是它们的半衰期特征)。

(7) 活化能的定义式。

(8) 托尔曼对活化能的统计解释。

(9) 元反应的概念。

(10) 元反应的反应分子数的概念。

(11) 质量作用定律。

(12) 连串反应及反应速率控制步骤的概念。

(13) 链反应的共同步骤;链反应的分类。

(14) 热爆炸与链爆炸。

(15) 催化剂的定义。

(16) 催化作用的共同特征。

(17) 催化作用的基本知识:主催化剂、助催化剂、载体、中毒及再生。

(18) 热化学反应与光化学反应的概念。

(19) 光化学反应的第一定律和第二定律。

(20) 量子效率及其大于1和小于1的解释。

(21) 荧光及磷光。

(22) 笼效应、分子遭遇等的概念;溶液中反应的扩散控制与活化控制的概念。

(23) 硬球碰撞论的基本假设,阈能的概念,概率因子的概念。

(24) 活化络合物理论的基本假设,过渡状态,势能面,鞍点,能垒,最低反应能量途径,活化熵,活化焓等概念。

(25) 对硬球碰撞理论及活化络合物理论的评价。

## 典型例题

**例1** 二甲醚的气相分解是一级反应:$CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) +$

CO(g)，504 ℃时把二甲醚充入真空的定容反应器内，测得时间 $t$ 时总压力 $p_{t,总}$ 数据如表6-1：

表6-1

| $t$ /s | $p_{t,总}$ /kPa | $t$ /s | $p_{t,总}$ /kPa |
|---|---|---|---|
| 0 | 43.1 | 1 587 | 83.2 |
| 390 | 54.4 | 3 155 | 103.9 |
| 777 | 65.1 | | |

试计算该反应在 504 ℃的反应速率系数及半衰期。

［题解］ 

$CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$

$t=0$：　$p_{A,0}$　　0　　0　　0

$t=t$：　$p_A$　　$p_{A,0}-p_A$　　$p_{A,0}-p_A$　　$p_{A,0}-p_A$

则　$p_{t,总}=3(p_{A,0}-p_A)+p_A=3p_{A,0}-2p_A$

即　$p_A=\dfrac{3p_{A,0}-p_{t,总}}{2}$

$$k_A=\frac{1}{t}\ln\frac{c_{A,0}}{c_A}=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=\frac{1}{t}\ln\frac{2p_{A,0}}{3p_{A,0}-p_{t,总}}$$

代入数据得表 6-2：

表 6-2

| $t$ /s | $k_A$ /$10^{-4}$ s$^{-1}$ | $t$ /s | $k_A$ /$10^{-4}$ s$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 390 | 4.28 | 1 587 | 4.46 |
| 777 | 4.38 | 3 155 | 4.50 |

$\langle k_A\rangle=4.41\times10^{-4}\ s^{-1}$

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k_A}=\frac{0.693}{4.41\times10^{-4}\ s^{-1}}=1.57\times10^{3}\ s$$

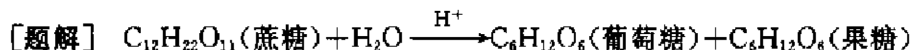
［导引］ 首先由物料平衡式找出时间 $t$ 时反应物 A 的分压 $p_A$ 与系统总压的关系，然后，由积分速率方程求得 $k_A$ 及其平均值和 $t_{1/2}$。

**例 2**　蔗糖的转化反应可用旋光仪进行研究，定温下测得溶液的旋光角 $\alpha_t$ 与时间 $t$ 的关系如表 6-3：

表 6-3

| $t$ /min | $\alpha_t$ | $t$ /min | $\alpha_t$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 6.60 | 80 | 3.71 |
| 10 | 6.17 | 180 | 1.40 |
| 20 | 5.79 | 300 | −0.24 |
| 40 | 5.00 | ∞ | −1.98 |

已知为一级反应，求反应速率系数。

［题解］ 

$C_{12}H_{22}O_{11}$(蔗糖)$+H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6$(葡萄糖)$+C_6H_{12}O_6$(果糖)

反应物和产物都具有旋光性质，蔗糖和葡萄糖为右旋（$\alpha>0$），果糖为左旋($\alpha<0$)，反应过程中，系统逐渐由右旋转为左旋。

设开始时旋光角为$\alpha_0$,时间$t$时为$\alpha_t$,反应完毕为$\alpha_\infty$。由于浓度的改变正比于旋光角的改变,则有$(c_{A,0}-c_{A,\infty})=K(\alpha_0-\alpha_\infty)$;$(c_{A,t}-c_{A,\infty})=K(\alpha_t-\alpha_\infty)$

因为$c_{A,\infty}=0$,故$\dfrac{c_{A,0}}{c_{A,t}}=\dfrac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$,代人一级反应速率方程,即

$$k_A=\frac{1}{t}\ln\frac{c_{A,0}}{c_{A,t}}=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$$

代人数据得表6-4。

**表6-4**

| $t$/min | $k_A/10^{-3}$ min | $t$/min | $k_A/10^{-3}$ min |
|---|---|---|---|
| 10 | 5.14 | 80 | 5.13 |
| 20 | 4.96 | 180 | 5.18 |
| 40 | 5.16 | 300 | 5.32 |

$\langle k_A\rangle=5.15\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$

[导引] 首先搞清楚旋光度$\alpha$与反应物A的浓度关系,再把这种关系式代入一级反应速率方程。

**例3** 某溶液中反应A+B⟶Y开始时A与B的物质的量相等,没有Y,1 h后A的转化率为75%,问2 h后A尚有多少未反应?假设:

(1) 对A为一级,对B为零级;

(2) 对A、B皆为一级;

(3) 对A、B皆为零级。

**[题解]** $-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t=k_Ac_A^\alpha c_B^\beta$

(1) $\alpha=1,\beta=0$,即$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t=k_Ac_A$

$$k_A=\frac{1}{t_1}\ln\frac{1}{1-x_{A,1}}=\frac{1}{t_2}\ln\frac{1}{1-x_{A,2}}$$

$$\ln(1-x_{A,2})=\frac{t_2}{t_1}\ln(1-x_{A,1})=2\ln(1-0.75)$$

$1-x_{A,2}=0.062\ 5=6.25\%$;

(2) $\alpha=\beta=1$,即$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t=k_Ac_Ac_B=k_Ac_A^2$

$$k_Ac_{A,0}=\frac{1}{t_1}\left(\frac{1}{1-x_{A,1}}-1\right)=\frac{1}{t_2}\left(\frac{1}{1-x_{A,2}}-1\right)$$

$$\frac{1}{1-x_{A,2}}=\frac{t_2}{t_1}\cdot\frac{x_{A,1}}{1-x_{A,1}}+1=2\times\frac{0.75}{1-0.75}+1=7$$

$1-x_{A,2}=0.142\ 9=14.29\%$;

(3) $\alpha=\beta=0$,即$-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t=k_A$

$$k_A=\frac{1}{t}(c_{A,0}-c_{A,x})=\frac{c_{A,0}-c_{A,0}(1-x_A)}{t}=\frac{c_{A,0}x_A}{t}$$

$x_{A,2}=t_2\cdot x_{A,1}/t_1=1.5$

$x_{A,2} > 1$ 无意义，说明反应物在 2 h 以前已消耗完。

［导引］ 首先写出微分速率方程经验式的通式 $-dc_A/dt = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta}$，再根据具体条件得出不同级数的积分速率方程，然后将转化率有关的数值代入，得出结果。本题包括了零、一、二各级反应的速率方程的应用，是综合性强、考研题目中出现概率较大的题型。

**例 4** 已知气相反应 $2A+B \longrightarrow 2Y$ 的速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = kp_A p_B$。将气体 A 和 B 按物质的量比 2∶1 引入一抽空的反应器中，反应温度保持 400 K。反应经 10 min 后测得系统压力为 84 kPa，经很长时间反应完后系统压力为 63 kPa。试求：

(1) 气体 A 的初始压力 $p_{A,0}$ 及反应经 10 min 后 A 的分压力 $p_A$；

(2) 反应速率系数 $k_A$；

(3) 气体 A 的半衰期。

［题解］ (1)

| | 2A | + | B | $\longrightarrow$ | 2Y |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$: | $p_{A,0}$ | | $p_{A,0}/2$ | | 0 |
| $t=t$: | $p_A$ | | $p_{A,0}/2-(p_{A,0}-p_A)/2$ | | $p_{A,0}-p_A$ |

$p_{总} = p_{A,0} + p_A/2$， $p_A = 2[p_{总} - p_{A,0}]$

$t=\infty$， $p_A = 0$， $p_{总,\infty} = p_{A,0} = 63\ \text{kPa}$

$t = 10\ \text{min}$， $p_A = 2\times(84-63)\ \text{kPa} = 42\ \text{kPa}$

(2) $\frac{p_{A,0}}{p_{B,0}} = \frac{\upsilon_A}{\upsilon_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{2}{1}$

$$-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A \frac{p_A}{2} = \left(\frac{k_A}{2}\right) p_A^2$$

$$k_A = \frac{2}{t}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}}\right) = 1.59\times10^{-3}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

(3) $$t_{1/2} = \frac{1}{\left(\frac{k_A}{2}\right)\cdot p_{A,0}} = 20\ \text{min}。$$

［导引］ 反应完毕系统内只有 Y，Y 的值应按 $2A+B \longrightarrow 2Y$ 物料衡算而得，不是 $p_Y = p_{A,0} = 63$ kPa，而是 $p_{总} = p_{A,0} = 63$ kPa。第(2)、(3)问考察的是二级反应的典型特征，要特别注意，当反应计量式中两反应物的计量数不是 1∶1 时，其积分速率方程的形式与计量数比有关。

**例 5** 反应 $2A(g)+B(g) \longrightarrow Y(g)$ 的动力学方程为 $-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^{1.5} c_B^{0.5}$。今将 A 与 B 的摩尔比为 2∶1 的混合气体通入 400 K 定容容器中，起始总压力为 3.04 kPa，50 s 后，总压力变为 2.03 kPa，试求反应速率系数 $k_B$ 及 $k_A$。

［题解］ $\frac{n_A}{n_B}=2$ 则$\frac{c_A}{c_B}=2$ $c_A=2c_B$

$$-\frac{dc_B}{dt}=k_B(2c_B)^{1.5}c_B^{0.5}=2^{1.5}k_Bc_B^2=k'c_B^2$$

$p_\infty=\frac{1}{3}p_0=1.01\ \text{kPa}$

$c_{B,0}=\frac{1}{3}\frac{p_0}{RT}=\left[\frac{1}{3}\times\frac{3.04\times10^3\ \text{Pa}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times400\ \text{K}}\times10^{-3}\right]=$
$3.05\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$k'=\frac{1}{tc_{B,0}}\times\frac{p_0-p_t}{p_t-p_\infty}=$
$\left[\frac{1}{50\ \text{s}\times3.05\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}\times\frac{(3.04-2.03)\ \text{kPa}}{(2.03-1.01)\ \text{kPa}}\right]=$
$65.0\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$k'=2^{1.5}k_B$，则 $k_B=23.0\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$k_A=2k_B=46.0\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

［导引］ 首先明确 $k_A=2k_B$，求出一个可很快得出另一个；其次所给的动力学方程中系统的组成以浓度 $c_A$、$c_B$ 表示，然而气相反应，所给的系统组成已知数据为压力，这就要解决以浓度、压力表示的速率系数之间的换算问题。

**例 6** A 和 B 按化学计量比导入定容容器中，于 400 K 发生如下反应：2A(g)+B(g)⟶Y(g)+Z(s)。已知速率方程为 $-dp_A/dt=k_Ap_A^2p_B$。设开始时总压力为 30 Pa，反应在 7.5 min 后总压力降至 20 Pa。问再继续反应多长时间可由 20 Pa 降至 15 Pa？另外，A 的消耗速率系数 $k_A=$？

［题解］ $p_{A,0}/p_{B,0}=\upsilon_A/\upsilon_B=2$ 则 $p_A=2p_B$

$p_{A,0}+p_{B,0}=30\ \text{Pa}$ 故 $p_{A,0}=20\ \text{Pa}$，$p_{B,0}=10\ \text{Pa}$

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_Ap_A^2(p_A/2)=(k_A/2)p_A^3$$

设 $p_x$ 为产物的分压力，则：

| | 2A(g) | + B(g) | ⟶ Y(g) | + Z(s) |
|---|---|---|---|---|
| $t=0$: | $p_{A,0}$ | $p_{B,0}$ | 0 | |
| $t_1=7.5$ min: | $p_{A,0}-2p_{x,1}$ | $p_{B,0}-p_{x,1}$ | $p_{x,1}$ | |
| $t_2=?$ | $p_{A,0}-2p_{x,2}$ | $p_{B,0}-p_{x,2}$ | $p_{x,2}$ | |

$p_{总,1}=p_{A,0}+p_{B,0}-2p_{x,1}=20\ \text{Pa}$

则 $p_{x,1}=5\ \text{Pa}$，$p_{A,1}=10\ \text{Pa}$，$p_{B,1}=5\ \text{Pa}$，

$p_{总,2}=p_{A,0}+p_{B,0}-2p_{x,2}=15\ \text{Pa}$

则 $p_{x,2}=7.5\ \text{Pa}$，$p_{A,2}=5\ \text{Pa}$，$p_{B,2}=2.5\ \text{Pa}$

$$\int_{p_{A,0}}^{p_{A,2}}-\frac{dp_A}{p_A^3}=\int_0^{t_1}\left(\frac{k_A}{2}\right)dt,\quad \frac{1}{2}\left(\frac{1}{p_{A,1}^2}-\frac{1}{p_{A,0}^2}\right)=\frac{k_A}{2}t_1$$

可解得 $k_A = 1\times10^{-3}\ Pa^{-2}\cdot min^{-1}$

$$\int_{p_{A,1}}^{p_{A,2}} -\frac{dp_A}{p_A^3} = \int_{t_1}^{t_2}\left(\frac{k_A}{2}\right)dt,\ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{p_{A,2}^2}-\frac{1}{p_{A,1}^2}\right) = \frac{k_A}{2}(t_2-t_1)$$

所求为 $(t_2 - t_1) = \dfrac{\dfrac{1}{p_{A,2}^2} - \dfrac{1}{p_{A,1}^2}}{k_A} = 30\ min$

［导引］ (i) 先导出分压和总压的关系；(ii) 由微分速率方程得出积分速率方程，利用积分速率方程求解。

**例 7**　均相反应 $2A+B \longrightarrow 3Y+Z$ 在一定温度体积下进行，测得动力学数据如表 6-5：

**表 6-5**

| 实验编号 | 反应温度 $T$/K | $c_{A,0}/(mol\cdot m^{-3})$ | $c_{B,0}/(mol\cdot m^{-3})$ | $v_{A,0}/(mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1})$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 300 | 1 200 | 500 | 108 |
| 2 | 300 | 1 200 | 300 | 64.8 |
| 3 | 300 | 600 | 500 | 27.0 |
| 4 | 320 | 800 | 800 | 11 530 |

其中 $c_{A,0}$ 及 $c_{B,0}$ 分别表示 A 及 B 的初始浓度；$v_{A,0}$ 表示 A 的初始消耗速率，即 $\left(-\dfrac{dc_A}{dt}\right)_0$，假定反应速率方程的形式为 $v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$

(1) 确定 $\alpha$、$\beta$ 的值和总反应级数；

(2) 计算活化能。

［题解］ (1) $v_A = k_A c_A^\alpha c_B^\beta$

由实验 1、3 知，$c_{B,0}$ 不变，$c_{A,0}$ 减半，而 $v_{A,0}$ 仅为原来的 1/4，可知 $\alpha = 2$。

由实验 1、2 知，$c_{A,0}$ 不变，$c_{B,0}$ 从 500 $mol\cdot m^{-3}$ 降到 300 $mol\cdot m^{-3}$，而 $v_{A,0}$ 从 108 $mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$ 降至 64.8 $mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$；可知 $\beta = 1$。

故　$v_A = kc_A^2 c_B$。

从实验 1、2、3 可以计算出 300 K 时 $k_A$ (300 K)的平均值。$k_A$ (300 K) $= 1.5\times10^{-7}\ m^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$；从实验 4 的数据可求得 $k_A$ (320 K) $= 2.25\times10^{-5}\ m^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$。

(2) 把(1)的结果代入 Arrhenius 方程，得

$$\ln\frac{k_A(320\ K)}{k_A(300\ K)} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{320\ K}-\frac{1}{300\ K}\right)$$

解得：$E_a = 200\ kJ\cdot mol^{-1}$。

［导引］ 本题求反应级数用的是隔离法，即固定一种反应物的浓度，改变另一种反应物的浓度，分别求之。另外通过两个不同温度下的 $k_A$ 值可应用 Arrhenius 方程的定积分式求 $E_a$。

**例 8** 气相反应 $A+2B \longrightarrow Y$ 的速率方程为 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t = k_A p_A^{\alpha} p_B^{\beta}$。在定容 800 K 时实验结果如表 6-6：

**表 6-6**

| 实验 | $p_{A,0}$/Pa | $p_{B,0}$/Pa | $-\left[\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}\right]_{t=0}$/(Pa$^{-1}$·h$^{-1}$) | $t_{1/2,A}$/h |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 133 | 13 300 | 5.32 | 34.7 |
| 2 | 133 | 26 600 | 21.28 | |
| 3 | 266 | 26 600 | | 8.675 |

求反应级数 $\alpha$ 和 $\beta$ 及反应速率系数。



［题解］ A ＋ 2B ⟶ Y

$t=0$：　$p_{A,0}$　　$p_{B,0}$　　0

$t=t$　　$p_A$　　$p_{B,0}-2(p_{A,0}-p_A)$　　$p_{A,0}-p_A$

$p_B = p_{B,0} - p_{A,0} + 2p_A \qquad \mathrm{d}p_B/\mathrm{d}t = 2\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t$

对比实验 1、2：$-\left(\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0,1} = k_A(133\ \mathrm{Pa})^{\alpha}(13\ 300\ \mathrm{Pa})^{\beta} = 5.32/(2\ \mathrm{Pa}\cdot\mathrm{h}^{-1})$

$$-\left(\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0,2} = k_A\ (133\ \mathrm{Pa})^{\alpha}(26\ 600\ \mathrm{Pa})^{\beta}=21.28/(2\ \mathrm{Pa}\cdot\mathrm{h}^{-1})$$

B 过量：　$(26\ 600/13\ 300)^{\beta} = 2^{\beta} = (21.28/5.32) = 4$　　则 $\beta = 2$。

实验 1：$-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0,1} = k_A p_{A,0,1}^{\alpha} p_{B,0,1}^{2} = (k_A \times 13\ 300^2\ \mathrm{Pa}^2) p_{A,0,1}^{\alpha} = k' p_{A,0,1}^{\alpha}$

实验 3：$-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0,3} = k_A p_{A,0,3}^{\alpha} p_{B,0,3}^{2} = (k_A \times 26\ 600^2\ \mathrm{Pa}^2) p_{A,0,3}^{\alpha} = k'' p_{A,0,3}^{\alpha}$

$$t_{1/2,1} = 34.7\ \mathrm{h} = \frac{2^{\alpha-1}-1}{(\alpha-1)(k_A \times 13\ 300^2\ \mathrm{Pa}^2)(133\ \mathrm{Pa})^{\alpha-1}}$$

$$t_{1/2,3} = 8.675\ \mathrm{h} = \frac{2^{\alpha-1}-1}{(\alpha-1)(k_A \times 26\ 600^2\ \mathrm{Pa}^2)(266\ \mathrm{Pa})^{\alpha-1}}$$

两式相除，得 $4 = 4 \times 2^{\alpha-1}$，则 $\alpha = 1$。反应速率方程为：$-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t = k_A p_A p_B^2$

由实验 1 数据，

$$k_A = \frac{-1/2\left[\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}\right]_{t=0}}{p_{A,0,1}p_{B,0,1}^2} = \frac{5.32}{2\times133\times13\ 300^2}\ \mathrm{Pa}^{-2}\cdot\mathrm{h}^{-1} =$$

$1.13\times10^{-10}\ \mathrm{Pa}^2\cdot\mathrm{h}^{-1}$。

［导引］ 综合应用所有的数据才能求解；无需将速率方程积分，用反应速率的表达式 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t$ 与 $k_A$、$p_A$ 的关系可直接求解。

**例 9** 定容气相反应 $A \longrightarrow Y$ 的速率系数 $k_A$ 与温度 $T$ 具有如下关系式：

$$\ln\ (k_A/\mathrm{s}^{-1}) = 24.00 - \frac{9\ 622}{T/\mathrm{K}}$$

(1) 计算此反应的活化能；

(2) 欲使 A 在 10 min 内转化率达到 90%，则反应温度应控制在多少？

[题解] (1) 根据 Arrhenius 方程的不定积分式：$\ln (k_A/s^{-1}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln (k_0/s^{-1})$ 与题中所给 $k_A = f(T)$ 的经验式对比，得

$$E_a = 9\ 622K \cdot R = 80.0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

(2) 求 $T$：已知 $t = 10$ min，转化率 $x_A = 0.9$，

$$k_A(T) = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x_A} = 3.838 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

$$T = \frac{9\ 622}{24.00 - \ln (k_A/s^{-1})} K = 325.5\ K$$

[导引] 本题是以 Arrhenius 方程的不定积分式与题中所给 $k_A = f(T)$ 的经验式对比，求得 $E_a$；继而由 $k_A$ 的单位确定反应级数，由所确定的级数的积分速率方程求得所需控制的温度 $T$ 的 $k_A(T)$，代回 $k_A = f(T)$ 的经验式中，求得 $T$。该题把浓度及温度对反应速率的影响综合在一起，是综合性强、考研题目中出现概率较大的题型。

**例 10** 设有 $E_1 = 50.00\ kJ \cdot mol^{-1}$, $E_2 = 150.00\ kJ \cdot mol^{-1}$, $E_3 = 300.00\ kJ \cdot mol^{-1}$的三个反应。

(1) 计算它们在 0 ℃和 400 ℃两个起始温度下，为使速率系数加倍，所需要升高的温度是多少？

(2) 讨论上述三个反应的反应速率系数对温度变化的敏感性。

[题解] (1) 由阿仑尼乌斯方程

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

使反应速率系数加倍，意即 $k_2/k_1 = 2$，代入上式，整理得

$$T_2 = \frac{E_a}{(E_a/T_1) - R \ln 2}$$

$T_2$ 即为使速率系数加倍所需由起始温度升高到的温度，进而可算得所需升高的温度 $\Delta T = T_2 - T_1$，计算结果列入表 6-7：

表 6-7

| 起始温度 $T$/K | $\Delta T$/K | | |
|---|---|---|---|
| | 反应 1 | 反应 2 | 反应 3 |
| 273.15 | 8.87 | 2.89 | 1.00 |
| 673.15 | 56.61 | 17.86 | 8.62 |

(2) 由(1)的计算结果可知，不管反应的起始温度高低如何，不同反应，活化能愈高，使速率系数加倍所需提高的温度愈小。表明活化能愈高，反应的速率系数对温度变化愈敏感。

又，对同一反应，反应的起始温度愈低，使速率系数加倍所需提高的温度愈

小。表明，对同一反应，活化能一定，反应的起始温度愈低，反应速率系数对温度的变化愈敏感。

［导引］ 本题是应用阿仑尼乌斯方程定积分式通过具体计算讨论不同反应、活化能的大小对反应速率系数受温度影响的敏感性，以及同一反应、活化能一定时，反应速率系数受起始温度的高、低影响的敏感性。其实，读者尚可利用阿仑尼乌斯方程的微分式 $\frac{\mathrm{d}\ln\{k\}}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$ 进行分析，得到上述结论。

**例 11** 定容反应器中开始只有气体 A 和 B，总压力为 $10^5$ Pa，于 400 K 发生如下反应：



$$2A(g)+B(g)\longrightarrow Y(g)+Z(s)$$

一次实验中，B 的分压由 $p_B=4$ Pa 降至 $p_B=2$ Pa 所需时间与从 2 Pa 降至 1 Pa 所需时间相等。在另一次实验中，开始总压力仍为 $10^5$ Pa，A 的分压力由 $p_{A,0}=4$ Pa 降至 $p_A=2$ Pa 所需时间为由 2 Pa 降至 1 Pa 所需时间的一半。试写出此反应的反应速率方程。

［题解］ 设速率方程为：$-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t=k_Ap_A^{\alpha}p_B^{\beta}$

在第一次实验中，A 大大过量，可认为过程中 $p_A=p_{A,0}$，

$$-\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{1}{2}k_Ap_{A,0}^{\alpha}\right)p_B^{\beta}$$

为准 $\beta$ 级反应，由题知B的半衰期与其初压力无关，此为一级反应的特征。故 $\beta=1$。

又，从第二次实验中，B 的浓度大大过量，可认为 $p_B=p_{B,0}$，$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=(k_Ap_{B,0}^{\beta})p_A^{\alpha}$ 为准 $\alpha$ 级反应，由题知，A 的半衰期与其初始压力成反比，此为二级反应的特征，故 $\alpha=2$。

综上结果，此反应的速率方程为：

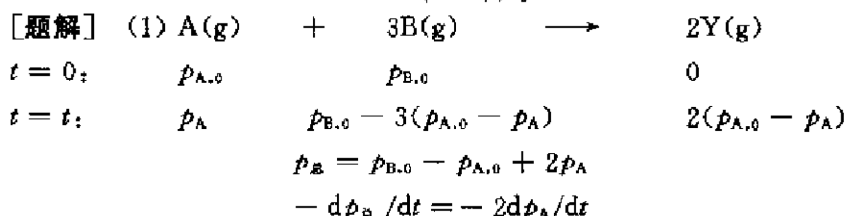
$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_Ap_A^2p_B$$

［导引］ 首先假设反应速率方程为 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t=k_Ap_A^{\alpha}p_B^{\beta}$，利用隔离法确定 $\alpha$、$\beta$，本题解题关键是应用一级和二级反应的特征之一（$t_{1/2}$ 与 $p_{A,0}$ 及 $p_{B,0}$ 的关系）确定反应级数 $\alpha$、$\beta$。

**例 12** 在定温定容下测得气相反应 $A(g)+3B(g)\longrightarrow 2Y(g)$ 的速率方程为：$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_Ap_Ap_B^2$。在 720 K 时，当反应物初始压力 $p_{A,0}=1\ 333$ Pa，$p_{B,0}=3\ 999$ Pa时测出用总压力表示的初始反应速率为 $-\left[\frac{\mathrm{d}p_{总}}{\mathrm{d}t}\right]_{t=0}=200\ \mathrm{Pa}^{-1}\cdot\mathrm{min}^{-1}$。

(1) 试求上述条件下反应的初始反应速率 $-\left(\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0}$，$k_A$ 及气体 B 反应掉一半所需的时间；

(2) 已知该反应的活化能为 83.14 kJ · mol$^{-1}$，试求反应在 800 K，$p_{A,0}=p_{B,0}=2\ 666$ Pa 时的初始反应速率 $-\left(\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0}$。



[题解] (1) A(g) + 3B(g) ⟶ 2Y(g)

$t=0$：　$p_{A,0}$　　$p_{B,0}$　　0

$t=t$：　$p_A$　　$p_{B,0}-3(p_{A,0}-p_A)$　　$2(p_{A,0}-p_A)$

$$p_{总}=p_{B,0}-p_{A,0}+2p_A$$

$$-\mathrm{d}p_{总}/\mathrm{d}t=-2\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t$$

则　$-(\mathrm{d}p_{总}/\mathrm{d}t)_{t=0}=100\ \mathrm{Pa\cdot min^{-1}}$

$$k_{A,p}=\frac{v_{A,0}}{p_{A,0}p_{B,0}^2}=4.69\times10^{-9}\ \mathrm{Pa^2\cdot min^{-1}}$$

$$p_{A,0}/p_{B,0}=v_A/v_B=p_A/p_0=1/3$$

$$-\mathrm{d}p_B/\mathrm{d}t=k_{B,p}p_B^3/3=k_{A,p}p_B^3$$

$$t_{1/2}=\frac{2^{3-1}-1}{(3-1)k_Ap_{B,0}^2}=20\ \mathrm{min}$$

(2) 因反应的总级数为三级，故 $k_{A,p}=k_{A,c}(RT)^{1-3}=k_{A,c}(RT)^{-2}$，则

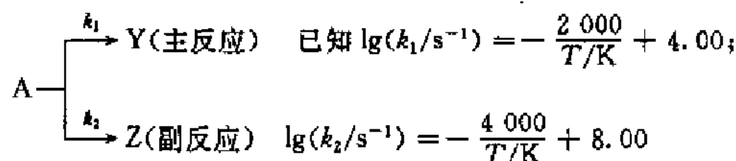
$$\ln\frac{k_{A,c}(800\ \mathrm{K})}{k_{A,c}(720\ \mathrm{K})}=\ln\frac{k_{A,p}(800\ \mathrm{K})(800\ \mathrm{K})^2}{k_{A,p}(720\ \mathrm{K})(720\ \mathrm{K})^2}=\frac{E_a}{R}\left[\frac{(800-720)\ \mathrm{K}}{800\ \mathrm{K}\times720\ \mathrm{K}}\right]$$

$$k_{A,p}\ (800\ \mathrm{K})=1.52\times10^{-8}\ \mathrm{Pa^2\cdot min^{-1}}$$

在此条件下 $-(\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t)=k_{A,p}p_{A,0}p_{B,0}^2=288\ \mathrm{Pa\cdot min^{-1}}$。

[导引] 这是一道比较综合的题目，考察多个知识点。(i) 由分压和总压的关系导出用分压所表示的初始反应速率和用总压所表示的初始反应速率之间的关系；(ii) 关系式 $v_{A,0}=k_{p,A}p_{A,0}p_{B,0}^2$ 可直接代入数据应用，不要千篇一律用积分速率方程；(iii) Arrhenius 公式的应用。

**例 13** 下列平行反应，主、副反应都是一级反应：




已知 $\lg(k_1/\mathrm{s^{-1}})=-\frac{2\ 000}{T/\mathrm{K}}+4.00$；

$\lg(k_2/\mathrm{s^{-1}})=-\frac{4\ 000}{T/\mathrm{K}}+8.00$

(1) 若开始只有 A，且 $c_{A,0}=0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，计算 400 K 时，经 10 s，A 的转化率为多少？Y 和 Z 的浓度各为多少？

(2) 用具体计算说明，该反应在 500 K 进行时，是否比 400 K 时更为有利？

[题解] (1) 由 $\ln\dfrac{1}{1-x_A}=(k_1+k_2)t$

代入已知条件：$k_1$ (400 K) = 0.1 $s^{-1}$；$k_2$ (400 K) = 0.01 $s^{-1}$

则 $$\ln\frac{1}{1-x_A}=(0.1\ s^{-1}+0.01 s^{-1})\times 10\ s$$

解得 $x_A=0.667$

因为 $c_Y/c_Z=k_1/k_2$，$c_Y/c_Z=c_{A,0}x_A$，所以，$c_Y=0.060\ 6\ mol\cdot dm^{-3}$，$c_Z=0.006\ 06\ mol\cdot dm^{-3}$；

(2) 400 K 时，$c_Y/c_Z=\dfrac{k_1(400\ K)}{k_2(400\ K)}=10$

500 K 时，$c_Y/c_Z=\dfrac{k_1(500\ K)}{k_2(500\ K)}=1$

故在 400 K 反应对主产物更有利。

[导引] 平行反应有两个关键点：$\ln\dfrac{1}{1-x_A}=(k_1+k_2)t$ 和 $c_Y/c_Z=k_1/k_2$。分析在何温度下有利时，可抛开反应进行的快慢，只考虑主反应物的相对含量多少。使主反应物量多的温度则为有利。

**例 14** 平行反应 $A\begin{cases}\xrightarrow{k_1}Y\\ \xrightarrow{k_2}Z\end{cases}$ 为一级反应，反应的活化能 $E_1=108.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，$E_2=83.7\ kJ\cdot mol^{-1}$，指前参量 $k_{0,1}=k_{0,2}$，试问温度由 300 K 升高至 600 K，反应产物中 Y 与 Z 的浓度之比提高了多少倍？

[题解] $\dfrac{c_Y}{c_Z}=\dfrac{k_1}{k_2}=\dfrac{k_{0,1}e^{-E_1/RT}}{k_{0,2}e^{-E_2/RT}}=e^{-(E_1-E_2)/RT}$

$$\frac{\left(\dfrac{c_Y}{c_Z}\right)_{600\ K}}{\left(\dfrac{c_Y}{c_Z}\right)_{300\ K}}=\frac{e^{-(E_1-E_2)/RT''}}{e^{-(E_1-E_2)/RT'}}=e^{-[(E_1-E_2)/R](1/T''-1/T')}=$$

$$e^{-[(108.8-83.7)/(8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})]\times 10^3(1/600\ K-1/300\ K)}=153$$

[导引] 解题要点为：平行反应 $c_Y/c_Z=k_1/k_2$ 的应用。

**例 15** 在一定容的容器中，反应物 A 发生如下的平行反应：$A\begin{cases}\xrightarrow{k_1}Y\\ \xrightarrow{k_2}Z\end{cases}$

(1) 实验得到 50 ℃时，$c_Y/c_Z$ 恒为 2。当反应 10 min 后，A 的转化率为 50%；反应时间延长一倍，转化率为 75%。试确定反应级数，并求反应速率系数 $k_1$ 与 $k_2$；

(2) 当温度提高 10 ℃，测得 $c_Y/c_Z$ 恒为 3。试求反应的活化能 $E_1$、$E_2$ 之差。

[题解] (1) 因半衰期与初始浓度无关，故反应为一级。

50 ℃时
$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_2}$$

$$k_1+k_2=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{10\ \mathrm{min}}=0.069\ 3\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{c_Y}{c_Z}=2$$

则 $k_1=0.046\ 2\ \mathrm{min}^{-1}$，$k_2=0.023\ 1\ \mathrm{min}^{-1}$

(2) 反应 1，$\ln\left[\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}\right]=-\frac{E_1}{R}\cdot\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}$

反应 2，$\ln\left[\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}\right]=-\frac{E_2}{R}\cdot\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}$

$$\ln\frac{\left[\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}\right]}{\left[\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}\right]}=\frac{E_1-E_2}{R}\cdot\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}$$

即
$$\ln\frac{\left[\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}\right]}{\left[\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}\right]}=\ln\frac{3}{2}=\frac{E_1-E_2}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}}\times\frac{(333-323)\ \mathrm{K}}{333\ \mathrm{K}\times 323\ \mathrm{K}}$$

故
$$E_1-E_2=36.26\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

［导引］ 分析出反应对 A 为一级，利用一级反应的特征 $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_2}$ 和 $c_Y/c_Z=k_1/k_2$ 即可求解。另外求活化能则用 Arrhenius 方程。

**例 16** 某 1－1 级平行反应，$A\begin{cases}\xrightarrow{k_1} Y(1)\\ \xrightarrow{k_2} Y(2)\end{cases}$ 中，两反应指前参量比 $k_{0,1}:k_{0,2}=100:1$，若又知反应(1)的活化能比反应(2)的活化能大 14.7 kJ·mol⁻¹，试求反应温度为 464 K 时 Y 在产物中的摩尔分数可达多少。

［题解］ $\frac{c_Y}{c_Z}=\frac{k_1}{k_2}=100\times e^{(-14.7\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})/RT}$

$T=464$ K 时，$\frac{k_1}{k_2}=2.21$，$\frac{c_Y}{c_Y+c_Z}=\frac{2.21}{2.21+1}=0.69$

［导引］ 解题要点为：$c_Y/c_Z=k_1/k_2$。

**例 17** 反应 $CO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$，已知 $k_1$ (298 K)＝0.037 5 s⁻¹，$k_1$ (273 K)＝0.002 1 s⁻¹，$\Delta U_m=4\ 728\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，设 $\Delta U_m$ 在此温度范围内为常量。试求正、逆反应的活化能。

［题解］ $\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right)$

$$E_{a,1}=\frac{RT_2T_1}{T_2-T_1}\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=77.983\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$\Delta U_m = E_{a,1} - E_{a,-1}$

$E_{a,-1} = E_{a,1} - \Delta U_m = 73.255\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

[导引] 先应用 Arrhenius 方程求 $E_{a,1}$，进而应用 $\Delta U_m = E_{a,1} - E_{a,-1}$ 求 $E_{a,-1}$。

**例 18** 对行反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y$，都为一级，$k_1 = 1\times10^{-2}\ \text{s}^{-1}$，反应平衡常数 $K_c = 4$，如果 $c_{A,0} = 0.01\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_{Y,0} = 0$，计算 30 s 后 Y 的浓度。

[题解] 由对行反应的积分式，知：

$$\ln\frac{k_1}{k_1-(k_1+k_{-1})x_A} = (k_1+k_{-1})t$$

代入 $k_1 = 1\times10^{-2}\ \text{s}^{-1}$，$k_{-1} = \dfrac{k_1}{K_c} = \dfrac{1\times10^{-2}\ \text{s}^{-1}}{4} = 0.0025\ \text{s}^{-1}$

$t = 30\ \text{s}$，解得 $x_A = 0.25$

则 $c_Y = c_{A,0}x_A = 0.01\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times0.25 = 0.0025\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

[导引] 1—1 级对行反应的积分式 $\ln\dfrac{k_1}{k_1-(k_1+k_{-1})x_A} = (k_1+k_{-1})t$ 为基本要求的内容，考研时注意掌握。

**例 19** 某对行反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y$，已知 $k_1 = 0.006\ \text{min}^{-1}$，$k_{-1} = 0.002\ \text{min}^{-1}$，如果反应开始时只有 A，其浓度用 $c_{A,0}$ 表示。

(1) 当 A 和 Y 的浓度相等时需要多少时间？

(2) 经 100 min 后，A 和 Y 的浓度各为若干？

[题解] 由 $t = \dfrac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\dfrac{k_1}{k_1-(k_1+k_{-1})x_A}$

当 $c_A = c_Y$ 时，即 $x_A = 0.5$，代入，得 $t = 137.3\ \text{min}$。

(2) 将 $t = 100\ \text{min}$ 代入上式，解得 $x_A = 0.413$，则

$$c_A = c_{A,0}(1-x_A) = 0.587c_{A,0},\quad c_Y = c_{A,0}x_A = 0.413c_{A,0}。$$

[导引] 1—1 级对行反应的积分式 $\ln\dfrac{k_1}{k_1-(k_1+k_{-1})x_A} = (k_1+k_{-1})t$ 仍为关键。

**例 20** 反应 α-葡萄糖 $\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ β-葡萄糖是一对行反应，正逆反应均为一级，试证明：

$$\frac{dc_\beta}{dt} = -(k_1+k_{-1})(c_\beta - c_{\beta,e})$$

式中，$c_\beta$、$c_{\beta,e}$ 分别代表时间 $t$ 及反应达平衡时 β-葡萄糖的浓度。

[题解] α-葡萄糖 $\rightleftharpoons$ β-葡萄糖

$t = 0$: $c_{\alpha,0}$ 0

$t = t$:　　$c_{\alpha,0} - c_\beta$　　　$c_\beta$

$v_1 = k_1(c_{\alpha,0} - c_\beta)$; $v_{-1} = k_{-1}c_\beta$

则　$v = \dfrac{dc_\beta}{dt} = k_1(c_{\alpha,0} - c_\beta) - k_{-1}c_\beta = k_1c_{\alpha,0} - (k_1 + k_{-1})c_\beta$

平衡时　$\dfrac{dc_\beta}{dt} = 0$, $c_\beta = c_{\beta,e}$

$$k_1c_{\alpha,0} - (k_1 + k_{-1})c_{\beta,e} = 0$$

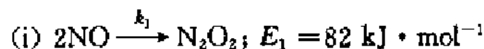
即
$$k_1c_{\alpha,0} = (k_1 + k_{-1})c_{\beta,e}$$

则
$$\frac{dc_\beta}{dt} = (k_1 + k_{-1})c_{\beta,e} - (k_1 + k_{-1})c_\beta$$

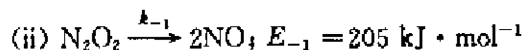
$$\frac{dc_\beta}{dt} = -(k_1 + k_{-1})(c_\beta - c_{\beta,e})。$$

［导引］　首先写出正、逆反应速率 $v_1$ 及 $v_{-1}$ 与各自反应物浓度的关系，再利用平衡时 $v_1 = v_{-1}$ 以及 $\dfrac{dc_\beta}{dt} = 0$，则可顺利进行推导。

**例 21**　反应 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 的反应机理及各元反应的活化能为：



(i) $2NO \xrightarrow{k_1} N_2O_2$; $E_1 = 82\ kJ \cdot mol^{-1}$



(ii) $N_2O_2 \xrightarrow{k_{-1}} 2NO$; $E_{-1} = 205\ kJ \cdot mol^{-1}$



(iii) $N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2$; $E_2 = 82\ kJ \cdot mol^{-1}$

设前两个元反应达平衡，试用平衡态处理法建立总反应的动力学方程式，并求表观活化能。

［题解］　$k_1[c(NO)]^2 = k_{-1}c(N_2O_2)$;

所以 $c(N_2O_2) = \dfrac{k_1}{k_{-1}}[c(NO)]^2$

$$\frac{dc(NO_2)}{dt} = 2k_2c(N_2O_2)c(O_2) = 2k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[c(NO)]^2c(O_2) =$$

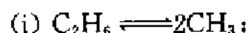
$$\frac{2k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}[c(NO)]^2c(O_2) = k[c(NO)]^2c(O_2);$$

式中　$k = \dfrac{2k_1k_2}{k_{-1}}$。

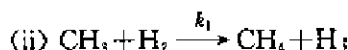
$E = E_1 + E_2 - E_{-1} = (82+82-205)\ kJ \cdot mol^{-1} = -41\ kJ \cdot mol^{-1}$。

［导引］　从反应(i)及(ii)互为逆反应，利用平衡态法，则可得出中间物浓度 $c(N_2O_2)$ 与反应物浓度 $c(NO)$ 的关系，并代入以最终产物所表示的速率方程，可得最终结果。而表观活化能可利用表观速率系数 $k$ 与各元反应的速率系数的关系，结合 Arrhenius 方程而得。本题亦可用稳态法求解。

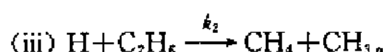
**例 22** 反应 $C_2H_6+H_2 \longrightarrow 2CH_4$ 的反应机理如下：



(i) $C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3$；



(ii) $CH_3+H_2 \xrightarrow{k_1} CH_4+H$；



(iii) $H+C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4+CH_3$。

设第一个反应达到平衡，平衡常数为 $K_c$；设 H 处于稳定态，试建立 $CH_4$ 生成速率的动力学方程式。

**[题解]** $\dfrac{[c(CH_3)]^2}{c(C_2H_6)} = K_c$，　$c(CH_3) = [K_c c(C_2H_6)]^{1/2}$；

$$\frac{dc(H)}{dt} = k_1 c(CH_3)c(H_2) - k_2 c(H)c(C_2H_6) = 0;$$

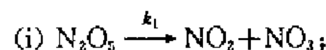
所以 $k_1 c(CH_3)c(H_2) = k_2 c(H)c(C_2H_6)$

$$\frac{dc(CH_4)}{dt} = k_1 c(CH_3)c(H_2) + k_2 c(H)c(C_2H_6) = 2k_1 c(CH_3)c(H_2) =$$

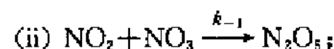
$$2k_1 K_c^{1/2}[c(C_2H_6)]^{1/2}c(H_2) = k[c(C_2H_6)]^{1/2}c(H_2)$$

**[导引]** 本题是把平衡态法和稳态法相结合推导而得。

**例 23** $N_2O_5$ 气相分解反应 $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2+\frac{1}{2}O_2$ 的反应机理如下：



(i) $N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2+NO_3$；



(ii) $NO_2+NO_3 \xrightarrow{k_{-1}} N_2O_5$；



(iii) $NO_2+NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2+O_2+NO$；



(iv) $NO+NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$。

**[题解]** $\dfrac{dc(NO_3)}{dt} = k_1 c(N_2O_5) - k_{-1}c(NO_2)c(NO_3) -$

$$k_2 c(NO_2)c(NO_3) - k_3 c(NO)c(NO_3) = 0$$

$$\frac{dc(NO)}{dt} = k_2 c(NO_2)c(NO_3) - k_3 c(NO)c(NO_3) = 0$$

以上两式相减，得 $k_1 c(N_2O_5) = (k_{-1} + 2k_2)c(NO_2)c(NO_3)$。

$$-\frac{dc(N_2O_5)}{dt} = k_1 c(N_2O_5) - k_{-1}c(NO_2)c(NO_3) =$$

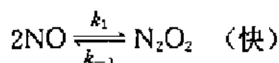
$$k_1 c(N_2O_5) - k_{-1}\frac{k_1 c(N_2O_5)}{k_{-1} + 2k_2} =$$

$$\frac{2k_1k_2}{k_{-1} + 2k_2}c(N_2O_5) = kc(N_2O_5)。$$

**[导引]** 该反应机理中有两个中间物，故分别利用稳态法求出中间物浓度；

在列中间物浓度随时间变化率的速率方程中，要注意有关浓度项不要遗漏，并注意浓度项的正、负号与速率方程中的中间物浓度的消耗速率或增长速率的规定有关。

**例 24** 反应 $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 是三级反应，且反应速率随温度升高而下降。其反应机理为



$$2NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2 \quad （快）$$



$$N_2O_2+O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2 \quad （慢）$$

又已知 $2NO \longrightarrow N_2O_2$ 的 $\Delta_r U_m < 0$。试导出总反应的动力学方程式，并解释其反应级数及反应速率与温度的关系。

［题解］ $N_2O_2$ 处于平衡态，则 $\dfrac{c(N_2O_2)}{[c(NO)]^2} = \dfrac{k_1}{k_{-1}} = K_c$

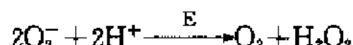
$$c(N_2O_2) = K_c[c(NO)]^2$$

$$\frac{dc(NO_2)}{dt} = 2k_2c(N_2O_2)c(O_2) = 2k_2K_c[c(NO)]^2c(O_2)$$

由动力学方程式知，该反应对 NO 为二级反应，对 $O_2$ 为一级反应，总的为三级反应。因 $2NO \longrightarrow N_2O_2$ 的 $\Delta_r U_m < 0$，故 $K_c$ 随温度升高而减小，虽然 $k_2$ 随温度升高而增大，由于 $K_c$ 随 $T$ 的升高而降低的程度大于 $k_2$ 随 $T$ 升高而升高的程度，则 $k_2K_c$ 仍随温度升高而减小。

［导引］ 本反应的反应速率随温度升高而降低是极为特殊的情况，它是由热力学和动力学两因素结合所决定。要注意，对元反应其反应速率通常是随温度升高而升高的。

**例 25** 在某些生物体中，存在一种超氧化酶(E)，它可将有害的 $O_2^-$ 变成 $O_2$，反应如下：



$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{E} O_2 + H_2O_2$$

在 pH=9.1，酶的初始浓度 $c(E)_0 = 4\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}$ 的条件下，测得实验数据示于表 6-8 中。

**表 6-8**

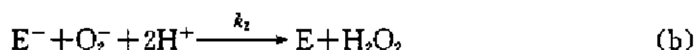
| 实验编号 | $v(O_2)/(mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1})$ | $c(O_2^-)/(mol\cdot dm^{-3})$ |
|---|---|---|
| 1 | $3.85\times10^{-3}$ | $7.69\times10^{-6}$ |
| 2 | $1.67\times10^{-2}$ | $3.33\times10^{-5}$ |
| 3 | 0.1 | $2.00\times10^{-4}$ |

$v(O_2)$ 为以产物 $O_2$ 表示的反应速率。

设此反应的机理为



$$E + O_2^- \xrightarrow{k_1} E^- + O_2 \qquad (a)$$



$$E^- + O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{k_2} E + H_2O_2 \qquad (b)$$

其中 $E^-$ 为中间物，已知 $k_2 = 2k_1$。

(1) 建立该反应的动力学方程式；

(2) 求 $k_1$ 及 $k_2$ 的值。

[题解] (1) 设反应 $c(O_2^-)$ 为 $n$ 级，因 $c(H^+)$=常数，则意即求 $n$ 及 $k(O_2)$ 的值。用微分法，即

$$n = \frac{\ln(v_{A,1}/v_{A,2})}{\ln(c_{A,1}/c_{A,2})}$$

将实验数据按 1,2；1,3 及 2,3 的组合，分别代人上式，得

$$n_{1,2} = \frac{\ln[3.85\times10^{-3}/(1.67\times10^{-2})]}{\ln[7.69\times10^{-6}/(3.33\times10^{-5})]} = 1$$

同理，$n_{1,3} = 1, n_{2,3} = 1$，故反应的动力学方程为

$$v(O_2) = k(O_2)\,c(O_2^-)$$

而 $k(O_2)_1 = \frac{v(O_2)_1}{c(O_2^-)} = \frac{3.85\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}}{7.69\times10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}} = 500\ \mathrm{s^{-1}}$

同理 $k(O_2)_2 = k(O_2)_3 = 500\ \mathrm{s^{-1}}$，即 $k(O_2) = 500\ \mathrm{s^{-1}}$。

(2) 求 $k_1$ 及 $k_2$

需先推导出机理速率方程，找出 $k(O_2)$ 与 $k_1$、$k_2$ 的关系，方可求得 $k_1$ 和 $k_2$。

根据所给机理，由反应(a)

$$\frac{dc(O_2)}{dt} = k_1 c(E)\,c(O_2^-)$$

因为 $c(E) = c(E)_0 - c(E^-)$

所以 $\frac{dc(O_2)}{dt} = k_1[c(E)_0 - c(E^-)]\,c(O_2^-)$

应用稳态法，根据已知机理

$$\frac{dc(E^-)}{dt} = k_1 c(E)\,c(O_2^-) - k_2 c(E^-)\,c(O_2^-) =$$

$$k_1[c(E)_0 - c(E^-)]\,c(O_2^-) - k_2 c(E^-)\,c(O_2^-) = 0$$

所以 $c(E^-) = \frac{k_1 c(E)_0 c(O_2^-)}{(k_1 + k_2)c(O_2^-)} = \frac{c(E)_0}{3}$

所以 $\frac{dc(O_2)}{dt} = k_1\left[c(E)_0 - \frac{c(E)_0}{3}\right]c(O_2^-) = \frac{2}{3}k_1 c(E)_0 c(O_2^-)$

对比由实验得到的动力学方程，得

$$k(O_2) = \frac{2k_1 c(E)_0}{3}$$

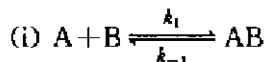
所以 $k_1=\dfrac{3k(O_2)}{2c(E)_0}=\dfrac{3\times500\ s^{-1}}{2\times4\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}}=1.875\times10^9\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

又 $k_2=2k_1=2\times1.875\times10^9\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}=$

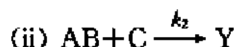
$3.75\times10^9\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$

［导引］ 本题具较强的综合性。(i) 利用微分法确定反应的速率方程。(ii) 由反应机理推导机理速率方程，找出 $k(O_2)$ 与 $k_1$、$k_2$ 的关系，该步中关键点是应用了 $c(E)=c(E)_0-c(E^-)$ 的关系。

**例 26** 反应 A+B+C ⟶ Y 的反应机理为



(i) $A+B\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}AB$



(ii) $AB+C\xrightarrow{k_2}Y$

其中(i)式为快速平衡。请证明其速率与温度的关系为

$$k=k_0e^{-(E_2+\Delta_rU_m)/RT}$$

$\Delta_rU_m$ 表示(i)式热力学能变化，$E_2$ 表示(ii)式的活化能。

**［题解］** $\dfrac{dc_Y}{dt}=k_2c_{AB}c_C$ (a)

由式(i)用平衡态近似法，得 $K_{c,1}=\dfrac{k_1}{k_{-1}}=\dfrac{c_{AB}}{c_Ac_B}$

所以 $$c(AB)=\frac{k_1}{k_{-1}}c_Ac_B$$

代入(a)，得 $$\frac{dc_Y}{dt}=k_2\frac{k_1}{k_{-1}}c_Ac_Bc_C$$

令 $$k=k_2\frac{k_1}{k_{-1}} \tag{b}$$

则 $$\frac{dc_Y}{dt}=kc_Ac_Bc_C$$

对(b)式两边取对数后对 $T$ 求导得

$$\frac{d\ln\{k\}}{dT}=\frac{d\ln\{k_2\}}{dT}+\frac{d\ln\{k_1\}}{dT}-\frac{d\ln\{k_{-1}\}}{dT}$$

代入阿仑尼乌斯方程 $\dfrac{d\ln\{k\}}{dT}=\dfrac{E}{RT^2}$，两边同乘以 $RT^2$，得

$$E_a=E_2+E_1-E_{-1}=E_2+\Delta_rU_m=E_2+\Delta_rU_m$$

代入速率系数的指数式，得 $k=k_0e^{-E/RT}=k_0e^{-(E_2+\Delta_rU_m)/RT}$。

［导引］ 本题把平衡态近似法与阿仑尼乌斯方程结合在一起，具有一定的典型性，是考研的重要题型之一。

**例 27** NO 分解为二级反应，其在不同温度下的速率系数见表 6-9：

表 6-9

| $T$/K | $k$/(cm³·mol⁻¹·s⁻¹) |
|---|---|
| 603 | 755 |
| 627 | 1 700 |

(1) 求活化能 $E_a$；

(2) 根据简单碰撞理论的数学式，推出 $E_a$ 与摩尔阈能 $E_0$ 的关系式；

(3) 求 610 K 时，上述反应的 $E_0$。

[题解] (1) 由 Arrhenius 方程，得

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_1-T_2}\ln\frac{k(603\ \mathrm{K})}{k(627\ \mathrm{K})}=1.063\times10^5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(2) 由简单碰撞理论的数学式：

$$k(T)=\sigma_{AB}L\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-E_0/RT}=BT^{1/2}\mathrm{e}^{-E_0/RT}$$

其中 $B=\sigma_{AB}L\left(\frac{8k}{\pi\mu}\right)^{1/2}$，与 $T$ 无关。

由 $E_a$ 的定义式：

$$E_a=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln[k(T)]}{\mathrm{d}T}=RT^2\left(\frac{1}{2T}+\frac{E_0}{RT^2}\right)=\frac{1}{2}RT+E_0$$

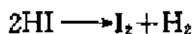
即

$$E_a=\frac{1}{2}RT+E_0$$

(3) $E_0(610\ \mathrm{K})=E_a-\frac{1}{2}RT=1.038\times10^5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

[导引] 本题考查简单碰撞理论的数学式，要求掌握阈能 $E_0$ 的概念，能推出 $E_a$ 与阈能 $E_0$ 的关系式。

**例 28** 用波长 253.7 nm 的紫外光照 HI 气时，因吸收 307 J 的光能，HI 分解 $1.30\times10^{-3}$ mol。



$$2HI \longrightarrow I_2+H_2$$

(1) 求此光化学反应的量子效率；

(2) 从量子效率推断可能的机理。

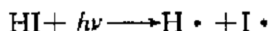
[题解] (1) 一个光量子的能量为 $\varepsilon=h\nu$

而 $\nu=\frac{c}{\lambda}$ 所以 $\varepsilon=h\frac{c}{\lambda}$

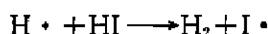
用波长为 253.7 nm 的光照射 HI 气体系统所吸收的光能为 307 J，则吸收的光量子数为 $307\ \mathrm{J}/\left(h\frac{c}{\lambda}\right)$，而引发反应的分子数为 $1.30\times10^{-3}\ \mathrm{mol}\times6.023\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$，所以该过程的量子效率为：

$$\phi=\frac{1.30\times10^{-3}\ \mathrm{mol}\times6.023\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}{307\ \mathrm{J}/\left(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}\times\frac{3.00\times10^8\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}}{253.7\times10^{-9}\ \mathrm{m}}\right)}=2$$

(2) 从 $\phi=2$ 知，一个光子可使两个 HI 分子分解，可能机理为



$$HI + h\nu \longrightarrow H\cdot + I\cdot$$



$$H\cdot + HI \longrightarrow H_2 + I\cdot$$



$$I\cdot + I\cdot \longrightarrow I_2$$

[导引] 光化学反应的量子效率为光化学中的重要概念之一。

**例 29** 笼效应和分子遭遇的含义是什么？据此设想的溶液反应的模型怎样？

[题解] 溶液中的每个反应物分子，都处于溶剂分子的包围之中，即溶液中的反应物分子大部分时间是在由溶剂分子构筑起的笼中与周围溶剂分子发生碰撞，如同在笼中作振动，其振动频率约为 $10^{13}\ s^{-1}$，而在笼中的平均停留时间约为 $10^{-11}$ s，即每个反应物分子与其周围溶剂分子要经历 $10^{13}\ s^{-1}\times 10^{-11}\ s=100$ 次碰撞才能挤出旧笼，但立即又陷入一个相邻的新笼中。故溶液中反应物分子的迁移不像气相中分子那样自由而受到溶剂分子包围的影响，这称为笼效应。

当处在两个不同的笼中的两个反应物分子 A 与分子 B 冲出旧笼而扩散至同一个新笼中时遭遇在一起称为分子遭遇。

溶液中的反应可以看做由两个步骤组成。首先，反应物分子通过扩散在同一个笼中遭遇；第二步，遭遇分子对形成产物有两种极端情况：(i) 对于活化能小的反应，如原子、自由基的重合等，反应物分子一旦遭遇就能反应，整个反应由扩散步骤控制；(ii) 对于活化能相当大的反应，反应步骤的速率比扩散步骤的慢得多，整个反应由反应步骤控制，叫活化控制。

[导引] 溶液中反应笼效应和分子遭遇为重要概念。

## 真题剖析

**题 1** (选自浙江大学 1998 年考研试题) 反应 $2A \longrightarrow P$ 是二级反应，A 消耗 1/3 的时间和消耗掉 2/3 的时间相差 9 秒，求反应半衰期。

[题解] $t=\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}\dfrac{x_A}{1-x_A}\Rightarrow t_{1/3}=\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}\dfrac{1/3}{1-1/3}=\dfrac{1}{2}\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}$；

同理 $t_{2/3}=\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}\dfrac{2/3}{1-2/3}=2\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}$；

由题意得 $t_{2/3}-t_{1/3}=\left(2-\dfrac{1}{2}\right)\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}=\dfrac{3}{2}\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}=9\ s$；

所以 $t_{1/2}=\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}=6\ s$

[剖析] 二级反应速率方程的应用和二级反应特征之一 —— $t_{1/2}$ 的计算，是考试热点。

**题 2** （选自浙江大学 1998 年考研试题）已知在 25 ℃时 NaOCl 分解反应速率系数 $k=0.0093\ \mathrm{s^{-1}}$，在 30 ℃时 $k=0.0144\ \mathrm{s^{-1}}$。试求在 40 ℃时，NaOCl 要用多少时间能分解掉 99%？

［题解］ 先求在 40 ℃时的 $k=$？

$$\ln\frac{k(303\ \mathrm{K})}{k(298\ \mathrm{K})}=-\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{303\ \mathrm{K}}-\frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right),$$

解得 $E_a=65\ 643\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$\ln\frac{k(313\ \mathrm{K})}{k(298\ \mathrm{K})}=-\frac{65\ 643\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{313\ \mathrm{K}}-\frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right),$$

解得 $k(313\ \mathrm{K})=0.0022\ \mathrm{s^{-1}}$

因为是一级反应，所以 $t=\dfrac{1}{0.0022\ \mathrm{s^{-1}}}\ln\dfrac{1}{1-0.99}=4.5\times10^4\ \mathrm{s}$。

［剖析］ 本题是把两个考试热点相结合，即把 Arrhenius 方程和一级反应的积分速率方程相结合，题目具有一定综合性。

**题 3** （选自厦门大学 2000 年考研试题，亦是浙江大学 1999 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）已知硝基丙烷与碱的中和反应为二级反应，反应速率系数 $k$ 与温度 $T$ 具有下述关系

$$\ln\left[k/(\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}})\right]=-\frac{7\ 284.4}{T/\mathrm{K}}+27.383。$$

（1）计算该反应的活化能。

（2）在 283 K 时，若硝基丙烷与碱的初始浓度均为 $0.008\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求反应的半衰期。

［题解］ （1）$E_a=7\ 284.4\ \mathrm{K}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=60.562\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

（2）$\ln\left[k/(\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}})\right]=-\dfrac{7\ 284.4}{283}+27.383=1.643$

$k(283\ \mathrm{K})=5.171\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$

所以 $t_{1/2}=\dfrac{1}{k_A c_{A,0}}=\dfrac{1}{5.171\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}\times0.008\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}=24.17\ \mathrm{min}$。

［剖析］ 本题把 Arrhenius 方程的不定积分式和二级反应的半衰期 $t_{1/2}$ 的计算相结合，具有一定综合性。是考研最基本的题型。

**题 4** （选自天津大学 2000 年考研试题）某液相反应在温度 $T$ 时为一级反应，已知初始速率 $v_0=1.00\times10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$，1 h 后的速率为 $3.26\times10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$。试求：

（1）速率系数 $k(T)=$？

（2）反应的半衰期 $t_{1/2}=$？

（3）初始浓度 $c_0=$？

[题解] (1) 由一级反应速率方程 $v_t = k(T)c_t$ 知：

初始速率 $v_0 = 1.00\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} = k(T)c_0$ (a)

1 h 后的速率 $v_t = 3.26\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} = k(T)c_t$ (b)

由式(a)(b)联立，得 $\dfrac{c_t}{c_0} = \dfrac{v_t}{v_0} = 0.326$

又 $t = 1\ \text{h} = 3\ 600\ \text{s}$，由 $\dfrac{c_t}{c_0} = e^{-k(T)t}$ 得 $k(T) = 3.11\times10^{-4}\ \text{s}^{-1}$。

(2) $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k(T)} = 2.229\times10^3\ \text{s}$

(3) 将 $k(T) = 3.11\times10^{-4}\ \text{s}^{-1}$代入式(a)得初始浓度

$$c_0 = \frac{v_t}{k(T)} = 0.032\ 15\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}。$$

[剖析] 一级反应是动力学重点内容之一，本题把一级反应微分速率方程的理解和应用作为考试点。

**题 5** (选自东北大学 1999 年考研试题) 氯乙烯的热分解为一级反应，在 378 ℃半衰期为 363 min，在 480 ℃半衰期为 262 min，求 378 ℃和 480 ℃分解 75%所需的时间及活化能。

[题解] 因为对一级反应 $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_A}$，所以$\dfrac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \dfrac{k_{A,2}}{k_{A,1}}$。于是有

$$\ln\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \ln\frac{k_{A,2}}{k_{A,1}} = -\frac{E_a}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

将$(t_{1/2})_1 = 363\ \text{min}$，$T_1 = 651\ \text{K}$；$(t_{1/2})_2 = 262\ \text{min}$，$T_2 = 753\ \text{K}$ 代入上式得 $E_a = 13.028\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

在 378 ℃分解 75%所需的时间为 $2\times363\ \text{min} = 726\ \text{min}$；在 480 ℃分解 75%所需的时间为 $2\times262\ \text{min} = 524\ \text{min}$。

[剖析] 本题把 Arrhenius 方程作为考试点，并利用反应速率系数与半衰期的反比关系，考查灵活运用基本知识解决问题的能力。

**题 6** (选自天津大学 1999 年考研试题) 今有气相反应 $2A(g) \longrightarrow 2B(g) + C(g)$，已知此反应的半衰期与反应物 A(g)的起始压力成反比。实验测得：在温度 900 K 时，反应物 A 的起始压力为39.20 kPa，所对应的半衰期 $t_{1/2}$ (900 K)为 1 520 s；温度为 1 000 K 时，反应物 A 的起始压力为 48.00 kPa 时，半衰期 $t_{1/2}$ (1 000 K)为 212 s。

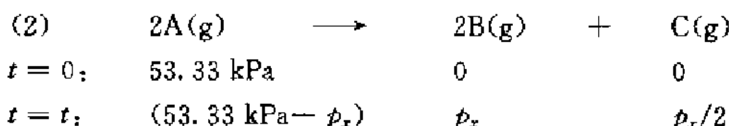
(1) 计算上述反应在 900 K 与 1 000 K 下的速率系数 $k$。

(2) 在 1 000 K 下，将反应物 A(g)放入抽空的密闭容器中，起始压力为 53.33 kPa，试求当系统总压达 64.00 kPa 时所需的时间。

(3) 在某温度 $T$ 下，将反应物 A(g)放入抽空的密闭容器中，起始压力为

53.33 kPa，当系统总压达 64.00 kPa 时所需的时间为 100 s，求此反应温度为多少度？

［题解］（1）根据题给条件，反应为二级反应，故 $t_{1/2}=\dfrac{1}{k_{A,p}p_{A,0}}$。900 K 时，$k_{A,p}(900\ \mathrm{K})=1.68\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}$；1 000 K 时，$k_{A,p}\ (1\ 000\ \mathrm{K})=9.83\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}$。



| (2) | 2A(g) | ⟶ | 2B(g) | + | C(g) |
|---|---|---|---|---|---|
| $t=0$: | 53.33 kPa | | 0 | | 0 |
| $t=t$: | (53.33 kPa$-p_x$) | | $p_x$ | | $p_x/2$ |

所以 $p_{总}=(53.33\ \mathrm{kPa}+p_x/2)$，则有 $p_x=2(p_{总}-53.33\ \mathrm{kPa})=2\times(64.00-53.33)\ \mathrm{kPa}=21.34\ \mathrm{kPa}$，而 $p_A=p_{A,0}-p_x/2=(53.33-21.34)\ \mathrm{kPa}=31.99\ \mathrm{kPa}$。

在 1 000 K 下，$\dfrac{1}{p_A}=k_{A,p}t+\dfrac{1}{p_{A,0}}$，则

$$t=\frac{p_{A,0}-p_A}{p_{A,0}p_Ak_{A,p}}=\frac{53.33\ \mathrm{kPa}-31.99\ \mathrm{kPa}}{53.33\ \mathrm{kPa}\times31.99\ \mathrm{kPa}\times9.83\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}}=127.25\ \mathrm{s}$$

（3）首先求活化能 $E_a$ 与 $k_{A,p}(T)$：因为是二级反应，所以有

$$k_{A,p}(T)=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A}-\frac{1}{p_{A,0}}\right)=\frac{1}{100\ \mathrm{s}}\left(\frac{1}{31.99\ \mathrm{kPa}}-\frac{1}{53.33\ \mathrm{kPa}}\right)=1.25\times10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}$$

又由 $k_{A,p}=k_{A,c}(RT)^{1-2}=k_{A,c}(RT)^{-1}$，再根据阿仑尼乌斯方程，有

$$\ln\frac{k_{A,c}(1\ 000\ \mathrm{K})}{k_{A,c}(900\ \mathrm{K})}=\ln\frac{k_{A,p}(1\ 000\ \mathrm{K})\times1\ 000\ \mathrm{K}}{k_{A,p}(900\ \mathrm{K})\times900\ \mathrm{K}}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{1\ 000\ \mathrm{K}}-\frac{1}{900\ \mathrm{K}}\right)$$

代入数值

$$\ln\frac{9.83\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}\times1\ 000\ \mathrm{K}}{1.68\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}\times900\ \mathrm{K}}=-\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{1\ 000\ \mathrm{K}}-\frac{1}{900\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $E_a=140.1\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

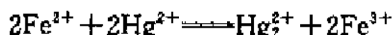
再由 $$\ln\frac{k_{A,p}(T)T}{k_{A,p}(1\ 000\ \mathrm{K})\times1\ 000\ \mathrm{K}}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{1\ 000\ \mathrm{K}}\right)$$

即 $$\ln\frac{1.25\times10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}\,T}{9.83\times10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}\times1\ 000\ \mathrm{K}}=-\frac{140.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{1\ 000\ \mathrm{K}}\right)$$

用试差法解得 $T=1\ 015.4\ \mathrm{K}$。

［剖析］ 本题是把二级反应与 Arrhenius 方程两个考试热点结合在一起，解题关键是利用物料衡算式求出反应物分压 $p_A$ 与总压 $p_{总}$ 的关系，再运用分压表示的二级反应速率方程和 Arrhenius 方程求解。

**题 7** （选自南开大学 2000 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）反应



$$2Fe^{2+}+2Hg^{2+}\longrightarrow Hg_2^{2+}+2Fe^{3+}$$

曾经用在不同的时间测量溶液的吸光度 $A$ 的方法研究过。初始浓度只含有 $Fe^{2+}$ 和 $Hg^{2+}$，在所用波长下，吸光度由于产物吸收的增加而增加。在温度为 353 K 时测得Ⅰ、Ⅱ两组数据。Ⅰ组初始浓度：$c(Fe^{2+})_0 = c(Hg^{2+})_0 = 0.1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，Ⅱ组初始浓度：$c(Fe^{2+})_0 = 0.1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$；$c(Hg^{2+})_0 = 0.001\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$。

| Ⅰ组：$t/10^5\mathrm{s}$： | 0 | 1 | 2 | ∞ |
|---|---|---|---|---|
| $A$（吸光度）： | 0.10 | 0.40 | 0.50 | 0.70 |
| Ⅱ组：$t/10^5\mathrm{s}$： | 0 | 0.5 | 1 | ∞ |
| $c(Hg^{2+})/(10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}})$ | 1 | 0.585 | 0.348 | 0 |

若该反应的速率方程为 $v = k[c(Fe^{2+})]^{\alpha} \cdot [c(Hg^{2+})]^{\beta}$，请确定出 $\alpha$ 和 $\beta$ 的值。

［题解］ 第Ⅰ组数据 $c(Fe^{2+})_0 = c(Hg^{2+})_0$，由反应计量方程知：$c(Fe^{2+}) = c(Hg^{2+})$，

$$v = k[c(Fe^{2+})]^{\alpha} \cdot [c(Hg^{2+})]^{\beta} = k[c(Hg^{2+})]^{n} \qquad (n = \alpha + \beta)$$

若 $n = 2$ 进行尝试，由 $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}c(Hg^{2+})}{\mathrm{d}t} = kc(Hg^{2+})^2$ 推导出

$$k = \frac{1}{2t}\frac{c(Hg^{2+})_0 - c(Hg^{2+})}{c(Hg^{2+})c(Hg^{2+})_0} = \frac{1}{2tc(Hg^{2+})_0}\left[\frac{A_0 - A_t}{A_t - A_{\infty}}\right]$$

将第Ⅰ组数据代入

$$k_1 = \frac{1}{2\times10^5\ \mathrm{s}\times0.1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}}\left(\frac{0.10-0.40}{0.40-0.70}\right) = 5\times10^{-5}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$$

$$k_2 = \frac{1}{2\times(2\times10^5\ \mathrm{s})\times0.1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}}\left(\frac{0.10-0.50}{0.50-0.70}\right) = 5\times10^{-5}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$$

说明 $k$ 可视为常数，$n = 2$。

第Ⅱ组数据：$c(Fe^{2+})_0 \gg c(Hg^{2+})_0$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}c(Hg^{2+})}{\mathrm{d}t} = k'c(Hg^{2+})^{\beta} \qquad [k' = kc(Fe^{2+})_0^{\alpha}]$$

若 $\beta = 1$ 进行尝试：$k' = \dfrac{1}{2t}\ln\dfrac{c(Hg^{2+})_0}{c(Hg^{2+})}$，将第Ⅱ组数据代入：

$$k_1' = \frac{1}{2\times(0.5\times10^5\ \mathrm{s})}\ln\frac{0.001}{0.585\times0.001} = 5.36\times10^{-6}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$k_2' = \frac{1}{2\times(1\times10^5\ \mathrm{s})}\ln\frac{0.001}{0.348\times0.001} = 5.36\times10^{-6}\ \mathrm{s^{-1}}$$

说明 $k'$ 可视为常数，$\beta = 1$，$\alpha = n - \beta = 2 - 1 = 1$。

［剖析］ 本题为利用隔离法确定反应级数的考题，应灵活掌握。

**题 8** （选自中国科学院大连化学物理研究所 1998 年考研试题）下述气相反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow Y(g)$，已知该反应的速率方程为：$-\dfrac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k_A(p)p_Ap_B$。在保持定温、定容的真空容器内，注入反应物 A(g) 及 B(g)，当 700 K，$p_{A,0} =$

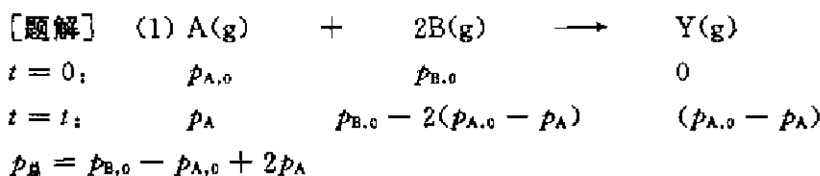
1.33 kPa，$p_{B,0}=2.66$ kPa，实验测得，以总压力 $p_t$ 表示的初始反应速率为 $-\left[\frac{dp_t}{dt}\right]_{t=0}=1.2\times10^4\ \text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}$。

(1) 推导出 $-\left[\frac{dp_A}{dt}\right]$ 与 $-\left[\frac{dp_t}{dt}\right]$ 的关系。

(2) 试求上述条件下，以 A 的消耗速率表示的初始反应速率 $-\left[\frac{dp_A}{dt}\right]_{t=0}$；$k_{A,p}$ (700 K)及以 B 的消耗速率表示的速率系数 $k_{B,p}$ (700 K)。

(3) 计算上述条件下，气体 A(g)反应掉 80%所需时间为多少？

(4) 800 K，测得该反应速率系数 $k_{A,p}$ (800 K)$=3.00\times10^{-3}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$，求该反应的活化能为多少？



[题解] (1) A(g) + 2B(g) ⟶ Y(g)

| | A(g) | 2B(g) | Y(g) |
|---|---|---|---|
| $t=0$： | $p_{A,0}$ | $p_{B,0}$ | 0 |
| $t=t$： | $p_A$ | $p_{B,0}-2(p_{A,0}-p_A)$ | $(p_{A,0}-p_A)$ |

$$p_{总}=p_{B,0}-p_{A,0}+2p_A$$

所以
$$-dp_t/dt=-2dp_A/dt$$

(2) $-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0}=\frac{1}{2}\times1.2\times10^4\ \text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}=6\times10^3\ \text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}$

$$k_{A,p}(700\ \text{K})=\frac{\upsilon_{A,0}}{p_{A,0}p_{B,0}}=\frac{0.6\times10^4\ \text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}}{1.33\times10^3\ \text{Pa}\times2.66\times10^3\ \text{Pa}}=1.695\times10^{-3}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

由计量方程式知
$$\upsilon_A/\upsilon_B=1/2$$

所以
$$k_{B,p}(700\ \text{K})=2\times k_{A,p}(700\ \text{K})=3.39\times10^{-3}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$$

(3) 因为 $p_{A,0}/p_{B,0}=\upsilon_A/\upsilon_B=p_A/p_B=1/2$，代入该反应的速率方程中，整理得

$$-dp_A/dt=2k_{A,p}p_A^2$$

积分上式，$t=\frac{1}{2k_{A,p}}\left[\frac{1}{p_A}-\frac{1}{p_{A,0}}\right]$，代入数值得 $t=0.887$ h=52.23 min。

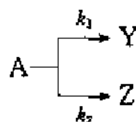
(4) 反应总级数为二级，故 $k_{A,p}=k_{A,c}(RT)^{1-n}=k_{A,c}(RT)^{-1}$，则

$$\ln\frac{k_{A,c}(800\ \text{K})}{k_{A,c}(700\ \text{K})}=\ln\frac{k_{A,p}(800\ \text{K})(800\ \text{K})}{k_{A,p}(700\ \text{K})(700\ \text{K})}=\frac{E_a}{R}\left[\frac{(800-700)\ \text{K}}{800\ \text{K}\times700\ \text{K}}\right]$$

$$E_a=39.015\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

[剖析] 这是一道比较综合的题目，考察多个知识点。(i) 由分压和总压的关系导出分压所表示的初始反应速率和总压所表示的初始反应速率之间的关系；(ii) 关系式 $\upsilon_{A,0}=k_A(p)p_{A,0}p_{B,0}$ 可直接代入数据应用，不要千篇一律用微分方程或积分方程；(iii) Arrhenius 公式的应用。

**题 9**　（选自华南理工大学 1999 年考研试题）某一级平行反应如下所示，其中主反应生成 Y，副反应生成 Z。




(1) 若副反应可忽略，800 K 时 A 反应掉一半所需时间为 138.6 s，求 A 反应掉 99%所需时间；

(2) 若副反应不可忽略（以下各问同此条件），800 K 时，A 反应掉 99%所需时间为 837 s，求 $(k_1+k_2)$；

(3) 若已知 800 K 时，$k_1=4.7\times10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$，求 $k_2$ 及产物分布 $c_Y/c_Z$；

(4) 若 800 K 时两反应的指前参量（因子）相同，活化能 $E_1=80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，求 $E_2$；

(5) 在同一坐标上给出两平行反应的 $\ln(k/[k])$-$1/T$ 示意图，若需提高主反应的产率，反应温度是降还是升好，为什么？

(6) 试导出表观活化能与各元反应活化能的关系式，并求活化能。

[题解]　(1) 略去副反应，即为简单一级反应，利用题目给出的半衰期，可求 800 K 时的 $k$：

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{138.6\ \mathrm{s}}=0.005\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-x_A}=\frac{1}{0.005\ \mathrm{s^{-1}}}\ln\frac{1}{1-0.99}=921\ \mathrm{s}$$

(2) 一级平行反应

$$t=\frac{1}{(k_1+k_2)}\ln\frac{1}{1-x_A}$$

所以　$(k_1+k_2)=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{1}{1-x_A}=\dfrac{1}{837\ \mathrm{s}}\ln\dfrac{1}{1-0.99}=0.005\ 5\ \mathrm{s^{-1}}$

(3) 由于 $k_1+k_2=0.005\ 5\ \mathrm{s^{-1}}$，而 $k_1=0.004\ 7\ \mathrm{s^{-1}}$，则

$$k_2=(0.005\ 5-0.004\ 7)\ \mathrm{s^{-1}}=0.000\ 8\ \mathrm{s^{-1}}$$

产物分布

$$c_B/c_C=k_1/k_2=0.004\ 7\ \mathrm{s^{-1}}/0.000\ 8\ \mathrm{s^{-1}}=5.875$$

(4) 因为 $\dfrac{k_1}{k_2}=\dfrac{k_{01}\exp(-E_1/RT)}{k_{02}\exp(-E_2/RT)}=\exp[(E_2-E_1)/RT]$　$(k_{01}=k_{02})$

所以

$$E_2=RT\ln\frac{k_1}{k_2}+E_1=$$

$$8.314\ 5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times800\ \mathrm{K}\ln5.875+80\ 000\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=$$

91 778 J · mol$^{-1}$

(5) 因为 $\ln \frac{k}{[k]} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{k_0}{[k_0]}$

现 $k_{01} = k_{02}$，故截距同，$E_1 < E_2$，反应(1)斜率小于(2)的，故关系如图 6-3。

又因为 $\mathrm{d}\ln k/\mathrm{d}T = E_a/RT^2$，$E_a$ 大，$k$ 随 $T$ 变化大，主反应 $E_1$ 小，故降温对反应(1)有利。

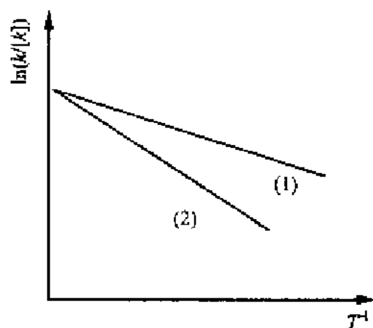



图 6-3 $\ln(k/[k])$-$T^{-1}$ 关系图

(6) 因为 $-\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}t = (k_1 + k_2)c_A = kc_A$

$k = k_1 + k_2$

据 Arrhenius 公式 $\mathrm{d}\ln k/\mathrm{d}T = E/RT^2$，得

$$\frac{\mathrm{d}\ln(k_1+k_2)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}(k_1+k_2)}{(k_1+k_2)\mathrm{d}T} = \frac{1}{(k_1+k_2)}\left(\frac{\mathrm{d}k_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}k_2}{\mathrm{d}T}\right) =$$

$$\frac{1}{(k_1+k_2)}\left(k_1\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} + k_2\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}\right) =$$

$$\frac{1}{(k_1+k_2)}\left(\frac{k_1E_1}{RT^2} + \frac{k_2E_2}{RT^2}\right) = \frac{1}{(k_1+k_2)}\frac{(k_1E_1+k_2E_2)}{RT^2}$$

$$E = \frac{(k_1E_1+k_2E_2)}{RT^2} =$$

$$\frac{4.7\times10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}\times80\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}+0.8\times10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}\times91.778\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{(4.7\times10^{-3}+0.8\times10^{-3})\,\mathrm{s^{-1}}} =$$

81.71 kJ · mol$^{-1}$

［剖析］ 复合反应中，平行反应是考研题中经常出现的题型，本题综合性较强。

**题 10** （选自中国科学院-中国科学技术大学 2000 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）实验测得气相反应 A(g)⟶2B(g)的速率系数 $k_A = 2\times10^{17}\exp(-349\,000/RT)\,\mathrm{s^{-1}}$，$R = 8.314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，温度为 1 000 K 时 $kT/h = 2\times10^{13}\,\mathrm{s^{-1}}$，试求 1 000 K 时，该反应的活化熵 $\Delta_r S_m^{\ominus,\neq}$。

**［题解］** 由活化络合物理论的热力学表达式

$$k_A = (kT/h)(RT/p^\ominus)\exp[\Delta_r S_m^{\ominus,\neq}/R]\exp[\Delta_r H_m^{\ominus,\neq}/RT]$$

并已知 $k_A = 2\times10^{17}\exp(-349\,000/RT)\,\mathrm{s^{-1}}$

得 $(kT/h)(RT/p^\ominus)\exp[\Delta_r S_m^{\ominus,\neq}/R] = 2\times10^{17}$

即 $2\times10^{13}\times(8.314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times1\,000\,\mathrm{K}/100\,000\,\mathrm{Pa})\exp[\Delta_r S_m^{\ominus,\neq}/8.314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}] = 2\times10^{17}$

求得 $\Delta_r S_m^{\ominus,\neq} = 55.9\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

［剖析］ 这是一道比较简单的题目，考查点为活化络合物理论的热力学表达式。知道了该表达式，通过与已知条件比较，就能得出答案。

## 综合练习题

一、是非题

下列各题中叙述是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：

1. 反应速率系数 $k_A$ 与反应物 A 的浓度有关。(　　)

2. 反应级数不可能为负值。(　　)

3. 一级反应肯定是单分子反应。(　　)

4. 对二级反应来说，反应物转化同一百分数时，若反应物的初始浓度愈低，则所需时间愈短。(　　)

5. 对同一反应，活化能一定，则反应的起始温度愈低，反应的速率系数对温度的变化愈敏感。(　　)

6. Arrhenius 活化能的定义是 $E_a \overset{\text{def}}{=\!=} RT^2 \dfrac{\mathrm{d}\ln\{k\}}{\mathrm{d}T}$。(　　)

7. 对于元反应，反应速率系数总随温度的升高而增大。(　　)

8. 若反应 $A \longrightarrow Y$，对 A 为零级，则 A 的半衰期 $t_{1/2}=\dfrac{c_{A,0}}{2k_A}$。(　　)

9. 设对行反应正方向是放热的，并假定正、逆都是元反应，则升高温度更利于增大正反应的速率系数。(　　)

10. 连串反应的速率由其中最慢的一步决定，因此速率控制步骤的级数就是总反应的级数。(　　)

11. 鞍点是反应的最低能量途径上的最高点，但它不是势能面上的最高点，也不是势能面上的最低点。(　　)

12. 过渡态理论中的活化络合物就是一般反应历程中的活化分子。(　　)

13. 催化剂只能加快反应速率，而不能改变化学反应的标准平衡常数。(　　)

14. 光化学的量子效率不可能大于 1。(　　)

15. (选自沈阳化工研究院 1997 年考研试题)质量作用定律仅能用于元反应。(　　)

二、选择题

选择正确答案的编号，填在各题之后的括号内：

1. 对元反应 $A+2B \longrightarrow C$，若将其反应速率方程写为下列形式：$-\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_Ac_Ac_B$；$-\dfrac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t}=k_Bc_Ac_B$；$\dfrac{\mathrm{d}c_C}{\mathrm{d}t}=k_Cc_Ac_B$；则 $k_A$、$k_B$、$k_C$ 间的关系应为(　　)。

(A) $k_A=k_B=k_C$　　　　(B) $k_A=2k_B=k_C$

(C) $k_A=\dfrac{1}{2}k_B=k_C$

2. 某反应 A ⟶Y，其速率系数 $k_A=6.93\ \text{min}^{-1}$，则该反应物 A 的浓度从 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$变到 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$所需时间是(　　)。

(A) 0.2 min　　(B) 0.1 min　　(C) 1 min

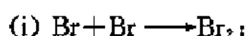
3. 某反应 A ⟶Y，如果反应物 A 的浓度减少一半，它的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为(　　)。

(A) 零级　　(B) 一级　　(C) 二级

4. 元反应：$H+Cl_2 \longrightarrow HCl+Cl$ 的反应分子数是(　　)。

(A) 单分子反应 (B) 双分子反应 (C) 四分子反应

5. (选自南开大学 2000 年考研试题) 下列双分子反应：



(i) $Br+Br \longrightarrow Br_2$；



(ii) $CH_3CH_2OH+CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3$；



(iii) $CH_4+Br_2 \longrightarrow CH_3Br+HBr$。

碰撞理论中的概率因子 $P$ 的大小顺序为(　　)。

(A) $P$(i)$>P$(iii)$>P$(ii)　　(B) $P$(i)$<P$(iii)$<P$(ii)

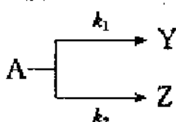
(C) $P$(iii)$<P$(i)和 $P$(iii)$<P$(ii)

6. 某反应速率系数与各元反应速率系数的关系为 $k=k_2\left(\dfrac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}$，则该反应的表观活化能与各元反应活化能的关系是(　　)。

(A) $E_a=E_2+\dfrac{1}{2}E_1-E_4$　　(B) $E_a=E_2+\dfrac{1}{2}(E_1-E_4)$

(C) $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$

7. 有两个都是一级的平行反应

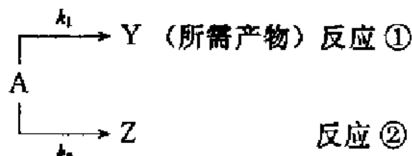



下列哪个关系是错误的？(　　)

(A) $k_{总}=k_1+k_2$　　(B) $E_{总}=E_1+E_2$

(C) $\dfrac{k_1}{k_2}=\dfrac{c_Y}{c_Z}$　　(D) $t_{1/2}=\dfrac{\ln 2}{k_1+k_2}$

8. 平行反应




若指前参量 $k_{0,1}\approx k_{0,2}$，且 $E_1>E_2$，当升高反应温度时，对提高 Y 的产率有利。请指出，下述解释中何者正确(　　)。

(A) 升高温度，可使 $k_1 > k_2$

(B) 升高温度可使反应①加快，使反应②减慢

(C) 升高温度，可使 $k_1/k_2$ 增加

9. 光气($COCl_2$)热分解的总反应为 $COCl_2 \longrightarrow CO+Cl_2$，该反应分三步完成：

(i) $COCl_2 \rightleftharpoons 2Cl+CO$　　快速可逆

(ii) $Cl+COCl_2 \longrightarrow CO+Cl_3$　　慢

(iii) $Cl_3 \rightleftharpoons Cl_2+Cl$　　快速可逆

总反应的速率方程 $-\frac{dc_{COCl_2}}{dt}=kc_{COCl_2}c_{Cl_2}^{1/2}$，则此总反应为(　　)。

(A) 1.5 级，双分子反应　　(B) 1.5 级，不存在反应分子数

(C) 不存在反应级数与分子数

10. 光化反应的初级反应 $A + h\nu =$ 产物，其反应速率应当(　　)。

(A) 与反应物 A 浓度无关　　(B) 与反应物 A 浓度有关

(C) 与反应物 A 浓度和 $h\nu$ 有关

11. 催化剂的中毒是指催化剂(　　)。

(A) 对生物体有毒　　(B) 活性减小

(C) 选择性消失　　(D) 活性或选择性减小或消失

**三、填空题**

在以下各小题的“______”处填上答案：

1. 某化学反应经证明是一级反应，它的速率系数在 298 K 时是 $k=(2.303/3\ 600)\ s^{-1}$，$c_0=1\ mol\cdot dm^{-3}$。

(i) 该反应初始速率 $v_0$ 为______；

(ii) 该反应的半衰期 $t_{1/2}=$______；

(iii) 设反应进行了 1 h，在这一时刻反应速率 $v_1$ 为______。

2. 只有一种反应物的二级反应的半衰期与反应的初始浓度的关系为______。

3. 若反应 $A+2B \longrightarrow Y$ 是元反应，则其反应速率方程可以写成 $-\frac{dc_A}{dt}=$______。

4. 链反应的一般步骤是：(i) ______；(ii) ______；(iii) ______。

5. 理想气体反应 $A+BC \rightleftharpoons (ABC)^{\ddagger} \longrightarrow$ 产物，若设 $E_a$ 为阿仑尼乌斯活化能，$\Delta_r H_m^{\ominus,\ddagger}$ 表示活化络合物与反应物在标准状态下的摩尔焓差，则 $E_a$ 与 $\Delta_r H_m^{\ominus,\ddagger}$ 的关系为______。

6. 反应 $A \longrightarrow Y+Z$ 中，反应物 A 初始浓度 $c_{A,0}=1\ mol \cdot dm^{-3}$，初速度 $v_{A,0}=0.01\ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$，假定该反应为二级反应，则其速率系数 $k_A$ 为______，半衰期 $t_{1/2}$ 为______。

7. 某反应的速率系数 $k=4.62\times10^{-2}\ min^{-1}$，则反应的半衰期为______。

8. 反应活化能 $E_a=250\ kJ \cdot mol^{-1}$，反应温度从 300 K 升高到 310 K，速率系数 $k$ 增加______倍。

9. 催化剂的定义是______。

10. 催化剂的共同特征是：(i) ______；(ii) ______；(iii) ______。

11. 某一反应 $A \longrightarrow Y+Z$，投料 1 kg，1.5 h 后完成反应，转化为 Y 的平衡转化率为 50%。加入某一催化剂后，反应在 30 min 内完成，测得 A 的反应级数为 1，$k=0.76\ min^{-1}$，此时获得 Y 为______ kg。

12. 固体催化剂一般由：(i) ______；(ii) ______；(iii) ______等部分组成。

13. 某反应 $A+B \rightleftharpoons Y+Z$，加催化剂后正反应速率系数 $k'_1$ 与不加催化剂时正反应速率系数 $k_1$ 比值 $\frac{k'_1}{k_1}=10^4$，则逆反应速率系数比值 $\frac{k'_{-1}}{k_{-1}}=$______。

14. **(选自浙江大学 1999 年考研试题)**反应 $A \longrightarrow Y+Z$ 中，反应物 A 的初始浓度 $c_{A,0}=1\ mol \cdot dm^{-3}$，初始速率 $v_{A,0}=0.01\ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$，假定该反应为二级反应，则其速率系数 $k_A$ 为______，半衰期 $t_{1/2}$ 为______。

**四、计算题**

1. 反应 $2A+B \longrightarrow Y$ 由实验测得为二级反应，其反应速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A c_B$，已知：70 ℃ 时，反应速率系数 $k_B=0.400\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，$c_{A,0}=0.200\ mol \cdot dm^{-3}$，$c_{B,0}=0.100\ mol \cdot dm^{-3}$。计算反应物 A 转化达 90% 所需时间。

2. **(选自厦门大学 2000 年考研试题)**

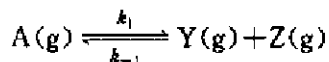
硝基丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应，其速率系数可用下式表示：

$$\ln[k/(dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})]=-7\,284.4/(T/K)+27.383$$

(1) 计算反应的活化能 $E_a$；

(2) 在 283 K 时，若硝基丙烷与碱的浓度均为 $0.008\ mol \cdot dm^{-3}$，求反应的半衰期 $t_{1/2}$。

3. 有下列反应



$$A(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Y(g)+Z(g)$$

式中，$k_1$ 与 $k_{-1}$ 分别是正向和逆向元反应的速率系数，它们在不同温度时的数值如表 6-10：

表 6-10

| 温度 $T$/K | $k_1$/$s^{-1}$ | $k_{-1}$/$(s \cdot kPa)^{-1}$ |
|---|---|---|
| 298 | $3.33\times10^{-3}$ | $6.67\times10^{-7}$ |
| 308 | $6.67\times10^{-3}$ | $1.33\times10^{-6}$ |

(1) 计算上述对行反应在 298 K 时的平衡常数 $K_p$。

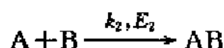
(2) 分别计算正向和逆向反应的活化能 $E_1$ 与 $E_{-1}$。

(3) 计算对行反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$。

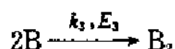
(4) 若反应容器开始时只有 A，其初始压力 $p_0$ 为 1 kPa，问系统总压力 $p'$ 达到 1.5 kPa 时所需时间为多少？(298 K)

4. 反应 $2A+B_2 \longrightarrow 2AB$ 的速率方程为：$\frac{dc_{AB}}{dt}=kc_A c(B_2)$

假定反应机理为：$A+B_2 \xrightarrow{k_1,E_1} AB+B$



$$A+B \xrightarrow{k_2,E_2} AB$$



$$2B \xrightarrow{k_3,E_3} B_2$$

并假定：$k_2 \gg k_1 \gg k_3$

(1) 请按上述机理，引入合理近似后，导出速率方程；并证明

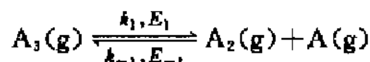
$$-\frac{dc(B_2)}{dt}=\frac{1}{2}\frac{dc_{AB}}{dt};$$

(2) 导出表观活化能 $E_a$ 与各元反应活化能的关系；

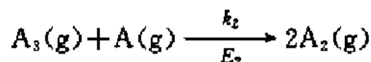
(3) 假定表观活化能为 114.86 $kJ \cdot mol^{-1}$，并已知 600 K 时，当反应物的初始浓度 $c_{A,0}=2.00\ mol \cdot dm^{-3}$；$c(B_2)_0=1.00\times10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$，测得 $B_2$ 的半衰期为 3.00 min，请计算在 400 K，当 $c_{A,0}=0.400\ mol \cdot dm^{-3}$；$c(B_2)_0=0.200\ mol \cdot dm^{-3}$，使 $B_2$ 转化百万分之一需多少时间？

5. 下述反应：$2A_3(g) \longrightarrow 3A_2(g)$

有人提出如下机理：



$$A_3(g) \underset{k_{-1},E_{-1}}{\overset{k_1,E_1}{\rightleftharpoons}} A_2(g)+A(g)$$



$$A_3(g)+A(g) \xrightarrow[E_2]{k_2} 2A_2(g)$$

已知 $k_1=4.60\times10^{15}\ s^{-1}\exp(-1.00\times10^5\ J \cdot mol^{-1}/RT)$

$k_{-1}=6.00\times10^{10}\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}\exp(-2.51\times10^3\ J \cdot mol^{-1}/RT)$

$k_2=2.96\times10^9\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}\exp(-2.51\times10^4\ J \cdot mol^{-1}/RT)$

上述速率系数均为以 $A_2$ 的反应速率表示的速率系数。

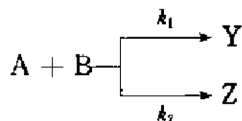
(1) 分别计算 $T=300$ K 时的 $k_1$、$k_{-1}$ 及 $k_2$ 的值。

(2) 试由所给机理推导出上述反应机理的速率方程：$-\frac{dc(A_2)}{dt}=k(A_2)\cdot\frac{[c(A_3)]^2}{c(A_2)}$。

(3) 推导出上述反应的表观活化能 $E_a$ 与各元反应的活化能的关系，并据此计算出 $E_a$ 的值。

(4) 若反应在温度 300 K 保持的密闭容器中进行，$A_3$ 及 $A_2$ 的初始浓度 $c(A_3)_0=1.00\times10^{-3}$ mol · dm$^{-3}$，$c(A_2)_0=2.00$ mol · dm$^{-3}$，试计算 $A_3$ 反应掉 80%所需时间？

6. 有某二级平行反应(对 A、B 各为一级)：



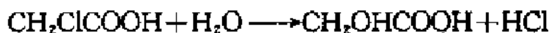

(1) 若 A 和 B 的初始浓度都等于 $c_0$，求 A 的浓度随时间变化的积分表示式。

(2) 在 500 K，$c_0=0.5$ mol · dm$^{-3}$，经过 30 min 后，Y 和 Z 的产量分别是 0.075和 0.125 mol，求 $k_1$ 和 $k_2$。

(3) 已知两个反应的指前参量相同，在 500 K 时，$E_1=150$ kJ · mol$^{-1}$，求 $E_2$ =？

7. 某反应在催化剂存在时，反应的活化能降低了 41.840 kJ · mol$^{-1}$，反应温度为 625.0 K，测得反应速率系数增加为无催化剂时的 1 000 倍，试通过计算，并结合催化剂的基本特征说明该反应中，催化剂是怎样使反应速率系数增加的？

8. 一氯乙酸在水溶液中进行分解，反应式如下：

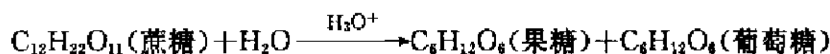


$$CH_2ClCOOH+H_2O\longrightarrow CH_2OHCOOH+HCl$$

今用 $\lambda=253.7$ nm 的光照射浓度为 0.500 mol · dm$^{-3}$的一氯乙酸样品 0.823 dm$^3$，照射时间为 837 min 时，样品吸收能量 $E=34.36$ J，此时测定 $Cl^-$的浓度为 $2.825\times10^{-5}$ mol · dm$^{-3}$，当用同样的样品在暗室中进行实验时，发现每分钟有 $3.5\times10^{-10}$ mol 的 $Cl^-$生成，请计算该反应的量子效率。

**五、证明(或推导)题**

1. 蔗糖转化是一级反应：



$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖})+H_2O\xrightarrow{H_3O^+}C_6H_{12}O_6(\text{果糖})+C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖})$$

$H_3O^+$在反应中只起催化剂的作用。蔗糖和葡萄糖是右旋的，果糖是左旋的。设某时刻的旋光度为 $\alpha$，起始和水解完毕时的旋光度分别为 $\alpha_0$ 和 $\alpha_\infty$，试推导出蔗糖转化的反应速率系数：

$$k_A = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}。$$

2. 温度 $T$ 时，反应 $A \longrightarrow 2Y+Z$，在该温度下 A、Y、Z 都是气体。设反应在定温、定容下进行，反应开始时，各物质的浓度分别为 $c_{A,0}, c_{Y,0}, c_{Z,0}$，气体总压为 $p_{总,0}$，经时间 $t$ 时刻及 A 完全分解时总压力分别为 $p_t$ 及 $p_\infty$，试推证

(1) 若对 A 为一级反应：$k_{A,c} = \frac{1}{t}\ln\frac{(p_\infty - p_{总,0})}{(p_\infty - p_t)}$

(2) 若对 A 为二级反应：$k_{A,p} = \frac{2}{t}\ln\left(\frac{1}{p_\infty - p_t} - \frac{1}{p_\infty - p_{总,0}}\right)$

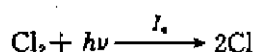
3. 设有一由两个单分子反应组成的连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} Y$，开始时只有 A，且 A 的浓度为 $c_{A,0}$，$k_1$、$k_2$ 分别为两个单分子反应的速率系数，请推导出 $t$ 时刻的 A、B、Y 浓度分别为

$$c_A = c_{A,0}e^{-k_1t}$$

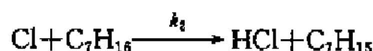
$$c_B = \frac{k_1c_{A,0}}{k_2-k_1}[e^{-k_1t} - e^{-k_2t}]$$

$$c_Y = c_{A,0}\left[1 - \frac{1}{k_2-k_1}(k_2e^{-k_1t} - k_1e^{-k_2t})\right]$$

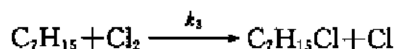
4. 用汞灯照射溶解在溶液中的氯气和正庚烷。由于吸收了辐射引起链反应，其反应机理为



$$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{I_a} 2Cl$$



$$Cl + C_7H_{16} \xrightarrow{k_2} HCl + C_7H_{15}$$



$$C_7H_{15} + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_7H_{15}Cl + Cl$$



$$C_7H_{15} \xrightarrow{k_4} 链中断$$

该反应的计量方程为： $C_7H_{16} + Cl_2 \longrightarrow C_7H_{15}Cl + HCl$。

请由反应机理推导出 $-\frac{dc(Cl_2)}{dt}$ 的速率方程。

**六、问答题**

1. 化学反应的级数是不是一定是正数？为什么？

2. 如果反应 1 的活化能大于反应 2 的活化能，降低温度对哪个反应有利？为什么？

3. 对于在同样温度下进行的两个反应(a)$A \longrightarrow Y$；(b)$B \longrightarrow Z$，若两反应指前参量相同 ($k_{0,1} = k_{0,2}$)，而反应(1) 的活化能大于反应(2) 的活化能($E_1 >$

$E_2$)。试分析：

(1) 哪个反应的速率系数 $k$ 受温度的影响较大?

(2) 能否通过改变温度使 $k_1 > k_2$?

4. 化学反应的级数和反应的分子数有什么区别和关系?

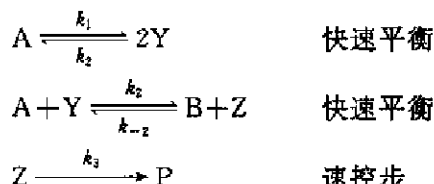
5. (1) 请根据表 6-11 实验数据确立反应级数 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 和速率系数 $k$。

表 6-11

| 实验次数 | $v_0/(10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}})$ | $c_{A,0}/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$ | $c_{B,0}/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$ | $c_{C,0}/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5.0 | 0.010 | 0.005 | 0.010 |
| 2 | 5.0 | 0.010 | 0.005 | 0.015 |
| 3 | 2.5 | 0.010 | 0.010 | 0.010 |
| 4 | 14.1 | 0.020 | 0.005 | 0.010 |

已知 $v_0 = kc_{A,0}^{\alpha}c_{B,0}^{\beta}c_{C,0}^{\gamma}$。

(2) 有人推测上面反应的反应机理为



$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Y \qquad \text{快速平衡}$$

$$A + Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B + Z \qquad \text{快速平衡}$$

$$Z \xrightarrow{k_3} P \qquad \text{速控步}$$

Y 和 Z 为不稳定中间物。试由反应机理推导出反应的速率方程。你认为此反应机理有可能是该反应的反应机理吗? 简述理由。

6. (选自东北大学 1998 年、四川大学 2000 年考研试题) 某反应反应掉 3/4 所需时间为反应掉 1/2 所需时间的 2 倍,问这是几级反应?

## 综合练习题答案

### 一、是非题

**1.** × **2.** × **3.** × **4.** × **5.** √ **6.** √ **7.** √ **8.** √

**9.** √ **10.** √ **11.** √ **12.** √ **13.** √ **14.** × **15.** √

### 二、选择题

**1.** C **2.** B **3.** A **4.** B **5.** B **6.** B **7.** B **8.** C

**9.** B **10.** A **11.** D

### 三、填空题

1. $6.40\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$　1 083.3 s　$6.40\times10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$

2. $t_{1/2} = \dfrac{1}{c_{A,0}k_A}$　　3. $k_A c_A c_B^2$　　4. 链的引发　链的传递　链的终止

5. $E_a = \Delta_r H_m^{\ominus,\ne} + 2RT$　　6. $0.01\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$　100 s

7. $t_{1/2} = 15$ min　　8. $k(310\ \mathrm{K})/k(300\ \mathrm{K}) = 25.36$

9. 存在少量就能显著加快反应而本身最后并无损耗的物质称为该反应的催化剂

10. 催化剂不能改变反应的平衡规律(方向与限度) 催化剂参与了化学反应,为反应开辟了一条新途径,与原途径同时进行 催化剂具有选择性

11. 0.5  12. 主催化剂 助催化剂 载体  13. $10^4$

14. $0.01\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$  100 s

四、计算题

1. 解 按 $c_{A,0}=2c_{B,0}$,则反应过程中始终有 $c_A=2c_B$,于是

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_Ac_Ac_B=k_Ac_A\times\frac{1}{2}c_A=\frac{1}{2}k_Ac_A^2=k_A'c_A^2$$

分离变量积分,得 $t=\frac{1}{k_A'}\left(\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}\right)=\frac{1}{\frac{1}{2}k_A}\left(\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A,0}}\right)$

或 $$t=\frac{x_A}{\frac{1}{2}k_Ac_{A,0}(1-x_A)},$$

又 $\frac{1}{2}k_A=k_B$,则

$$t=\frac{x_A}{k_Bc_{A,0}(1-x_A)}=$$

$$\frac{0.900}{0.400\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}\times0.200\ \mathrm{dm^{-3}\cdot mol}\times(1-0.900)}=113\ \mathrm{s}$$

2. 解 (1) $E_a=7\,284.4\ \mathrm{K}\times R=7\,284.4\ \mathrm{K}\times8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=60.56\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(2) 283 K 时,$\ln\left[k/(\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}})\right]=-7\,284.4/283+27.383$

解得 $k=5.17\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}$

则 $$t_{1/2}=\frac{1}{kc_{A,0}}=\frac{1}{5.17\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}}\times0.008\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}=125\ \mathrm{min}$$

3. 解 (1) 298 K 下,$K_p=\frac{k_1}{k_2}=\frac{3.33\times10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}}{6.67\times10^{-7}(\mathrm{s\cdot kPa})^{-1}}=5.0\times10^3\ \mathrm{kPa}$。

(2) 由阿仑尼乌斯方程,求得正向反应的活化能为

$$E_1=R\ln\frac{k_1(298\ \mathrm{K})}{k_1(308\ \mathrm{K})}\times\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)=$$

$$8.314\,5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\ln\frac{3.33\times10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}}{6.67\times10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}}\times\left(\frac{298\ \mathrm{K}\times308\ \mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}-308\ \mathrm{K}}\right)=$$

$$52.72\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

求得逆向反应的活化能为

$$E_{-1}=R\ln\frac{k_{-1}(298\ \mathrm{K})}{k_{-1}(308\ \mathrm{K})}\times\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)=$$

$$8.3145\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\ln\frac{6.67\times10^{-7}(\text{s}\cdot\text{kPa})^{-1}}{1.33\times10^{-6}(\text{s}\cdot\text{kPa})^{-1}}\times\left(\frac{298\ \text{K}\times308\ \text{K}}{298\ \text{K}-308\ \text{K}}\right)=$$

$52.72\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $\Delta_r H_m = E_1 - E_2 = 0$。

(4) 设 $t$ 时刻 A 的压力为 $p_0 - p$，根据反应方程，则系统总压力 $p' = p_0 + p = 1.5\ \text{kPa}$，而 $p_0 = 1\ \text{kPa}$，所以 $p = 0.5\ \text{kPa}$。因此总压力达 1.5 kPa 的时间 $t$ 就是 A 的半衰期 $t_{1/2}$。

反应的速率方程为：
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = k_1(p_0 - p) - k_2 p^2$$

由题给数据知 $k_1 \gg k_2$，故可忽略逆反应而得一级反应的速率方程，因而即得总压力达到 1.5 kPa 的时间为 $t = t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1} = 208\ \text{s}$。

**4. 解** (1)
$$\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_A c(B_2) + k_2 c_A c_B \tag{a}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t} = k_1 c_A c(B_2) - k_2 c_A c_B - 2k_3 c_B^2 \tag{b}$$

因 $k_2 \gg k_1$，对 B 应用稳态近似法 $\dfrac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t} = 0$，故由式(b)得

$$k_1 c_A c(B_2) - k_2 c_A c_B - 2k_3 c_B^2 = 0 \tag{c}$$

因 $k_2 \gg k_1$，B 为活泼中间物，$c_B$ 应很小，又因 $k_2 \gg k_1 \gg k_3$，式(c)最后一项可略去，则

$$k_1 c_A c(B_2) - k_2 c_A c_B = 0 \tag{d}$$

将(d)代入(a)得

$$\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{\mathrm{d}t} = 2k_1 c_A c(B_2) = k c_A c(B_2) \tag{e}$$

其中
$$k = 2k_1 \tag{f}$$

而
$$-\frac{\mathrm{d}c(B_2)}{\mathrm{d}t} = k_1 c_A c(B_2) - k_3 c_B^2 \tag{g}$$

同理，因 $c_B$ 小，且 $k_1 \gg k_3$，上式右端第二项略去，则

$$-\frac{\mathrm{d}c(B_2)}{\mathrm{d}t} = k_1 c_A c(B_2) \tag{h}$$

比较(e)与(h)得到
$$-\frac{\mathrm{d}c(B_2)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}c_{AB}}{\mathrm{d}t} \tag{j}$$

(2) 由式(f)，$\dfrac{\mathrm{d}\ln\frac{k}{[k]}}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\mathrm{d}\ln\frac{k_1}{[k]}}{\mathrm{d}T}$

则
$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_1}{RT^2}$$

所以
$$E_a = E_1 \tag{k}$$

(3) 先求 $k_1$ (600 K)：因 $c_{A,0} \gg c(B_2)_0$，所以 $c_A \approx c_{A,0}$，由式(h)：$-\frac{dc(B_2)}{dt} = k_1 c_A c(B_2) = k_1 c_{A,0} c(B_2)$，则对 $B_2$ 为假一级反应。

所以
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 c_{A,0}}$$

$$k_1 \text{ (600 K)} = \frac{\ln 2}{t_{1/2} c_{A,0}} = \frac{\ln 2}{3.00 \text{ min} \times 2.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0.115\,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

由式(k)：$E_a = E_1 = 114.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

再由 $\ln \frac{k_{A,1}}{k_{A,2}} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ 求 $k_1$ (400 K)，即

$$\ln \frac{k_1(400 \text{ K})}{0.115\,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}} = \frac{(114.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (400 \text{ K} - 600 \text{ K})}{(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 600 \text{ K} \times 400 \text{ K}}$$

解之得 $k_1$ (400 K) $= 1.155 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$。

当 $c_{A,0} = 2c(B_2)_0$，则 $c(B_2) = c(B_2)_0 - \frac{1}{2}(c_{A,0} - c_A) = \frac{c_A}{2}$，

故任何时候都有 $c_A = 2c(B_2)$，代入式(h)后得

$$-\frac{dc(B_2)}{dt} = 2k_1 c^2(B_2)$$

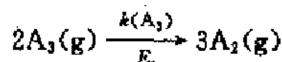
以 $c(B_2) = c(B_2)_0[1 - x(B_2)]$ 代入上式后，分离变量积分，得

$$t = \frac{x(B_2)}{[1 - x(B_2)]2k_1 c(B_2)}$$

式中 $x(B_2)$ 为 $B_2$ 的转化率。于是

$$t = \frac{1 \times 10^{-6}}{1 \times 2 \times 1.155 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 2.16 \text{ min}$$

**5. 解** (1) 把 $T = 300$ K 代入 $k_1$、$k_{-1}$ 及 $k_2$ 与温度的关系式中，$k_1 = 1.78 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$，$k_{-1} = 2.19 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，$k_2 = 1.26 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$


$$2A_3(g) \xrightarrow[E_a]{k(A_3)} 3A_2(g)$$

(2) 因为 $(k_2 + k_{-1}) \gg k_1$，所以用稳态法推导反应机理的速率方程更为合理。

由所给机理 $-\frac{dc(A_2)}{dt} = k_2 c(A_3) c_A$

由稳态法近似求得 $c_A$：

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c(A_3) - k_{-1} c(A_2) c_A - \frac{1}{2} k_2 c(A_3) c_A = 0$$

所以 $c_A = \dfrac{k_1 c(A_3)}{k_{-1}c(A_2) + \frac{1}{2}k_2 c(A_3)}$，因为 $k_{-1} \gg k_2$，

所以 $c_A = \dfrac{k_1 c(A_3)}{k_{-1}c(A_2)}$，代入前式，得

$$-\frac{dc(A_2)}{dt} = k_2 c(A_3)\frac{k_1 c(A_3)}{k_{-1}c(A_2)} = k(A_2)\frac{[c(A_3)]^2}{c(A_2)}$$

式中 $k(A_2) = \dfrac{k_2 k_1}{k_{-1}}$

(3) 因为 $k(A_3) = \dfrac{2}{3}k(A_2) = \dfrac{2}{3}\dfrac{k_1 k_2}{k_{-1}}$，所以

$$\ln\frac{k(A_3)}{[k]} = \ln\left(\frac{2}{3}\right) + \ln\frac{k_1}{[k]} + \ln\frac{k_2}{[k]} - \ln\frac{k_{-1}}{[k]}$$

$$\frac{d\ln\frac{k(A_3)}{[k]}}{dT} = \frac{d\ln\frac{k_1}{[k]}}{dT} + \frac{\ln\frac{k_2}{[k]}}{dT} - \frac{\ln\frac{k_{-1}}{[k]}}{dT}$$

由 Arrhenius 方程：$\dfrac{E_a}{RT^2} = \dfrac{E_1}{RT^2} + \dfrac{E_2}{RT^2} - \dfrac{E_{-1}}{RT^2}$，所以

$$E_a = E_1 + E_2 - E_{-1} = 122.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 由 $-\dfrac{dc(A_3)}{dt} = k(A_3)\dfrac{[c(A_3)]^2}{c(A_2)_0}$，因为 $c(A_2)_0 \gg c(A_3)_0$，所以

$$-\frac{dc(A_3)}{dt} = k'(A_3)[c(A_3)]^2$$

式中 $k'(A_3) = k(A_3)c(A_2)_0$，积分上式，得

$$t = \frac{1}{k(A_3)c(A_2)_0}\left[\frac{1}{c(A_3)} - \frac{1}{c(A_3)_0}\right] =$$

$$\frac{1}{\frac{2}{3}k(A_2)c(A_2)_0}\left[\frac{1}{0.2c(A_3)} - \frac{1}{c(A_3)_0}\right] = 2.93\times 10^{10}\ \text{s}$$

**6. 解** (1)

$$\begin{array}{ccccc} A & + & B & \xrightarrow{k_1} & Y \quad c_{x,1} \\ c_0 - c_{x,1} - c_{x,2} & & c_0 - c_{x,1} - c_{x,2} & \xrightarrow{k_2} & Z \quad c_{x,2} \end{array}$$

$$-\frac{d(c_0 - c_{x,1} - c_{x,2})}{dt} = k_1(c_0 - c_{x,1} - c_{x,2}) + k_2(c_0 - c_{x,1} - c_{x,2})$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(c_0 - c_x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_0 - c_x)^2} = \int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t}\frac{c_x}{c_0(c_0 - c_x)}$$

(2) $k_1 + k_2 = \frac{1}{30} \frac{(0.075 + 0.125)}{0.5[0.5 - (0.075 + 0.125)]} = 0.022$

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{x,1}}{c_{x,2}} = \frac{0.075}{0.125} = 0.6$，两式联立求解得 $k_1 = 0.008\ 4\ \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$；$k_2 = 0.013\ 9\ \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(3) $\ln\{k_1\} = \ln\{k_0\} - \frac{E_1}{RT}$，所以 $\ln\{k_0\} = \ln\{k_1\} + \frac{E_1}{RT}$

$$\ln\{k_0\} = \ln 0.008\ 4 + \frac{150\ 000}{8.314 \times 500} = \ln 0.013\ 9 + \frac{E_2}{8.314 \times 500}$$

所以 $E_2 = 147.89\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

**7. 解** 由阿仑尼乌斯方程 $k_A = k_0 e^{-E_a/RT}$，该反应有催化剂存在时 $k'_A = k'_0 e^{-E'_a/RT}$，无催化剂时 $k_A = k_0 e^{-E_a/RT}$，则

$$\frac{k'_A}{k_A} = \frac{k'_0 \exp(-E'_a/RT)}{k_0 \exp(-E_a/RT)} = \frac{k'_0}{k_0} \exp[(E_a - E'_a)/RT] =$$

$$\frac{k'_0}{k_0} \exp[41\ 840\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}/(8.314\ 5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 625.0\ \text{K})]$$

所以 $1\ 000 = \frac{k'_0}{k_0} \times 3\ 140$， 即 $\frac{k'_0}{k_0} = \frac{1}{3.14}$。

根据催化剂的基本特征，催化剂的加入为反应开辟了一条活化能降低的新途径，与原途径同时发生。上述计算表明，由于加入催化剂，活化能降低，可使反应速率增加到 3 140 倍，但实际却只增加到 1 000 倍。这是由于有、无催化剂存在时两者的反应机理不同，故而有催化剂存在时指前因子是无催化剂存在时的指前因子的 1/3.14 倍，总的结果是有催化剂时仅使反应的速率系数增加到原来的 1 000 倍。

**8. 解** 量子效率 $\phi = \frac{\text{光解反应产生的 Cl}^- \text{ 的物质的量 } n(\text{Cl}^-)}{\text{吸收光子的物质的量}(n_1)}$

$$n(\text{Cl}^-) = 2.825 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.823\ \text{dm}^3 - 3.50 \times 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \times 837\ \text{min} = 2.30 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

1 mol 光子的能量为

$$E_m = Lh\frac{c}{\lambda} = \left(6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{2.977 \times 10^8}{253.7 \times 10^{-9}}\right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.714 \times 10^5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

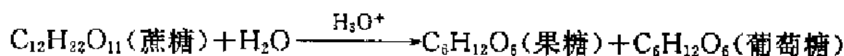
所以吸收光子物质的量 $n_1 = \frac{E}{E_m} = \frac{34.36\ \text{J}}{4.714 \times 10^5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.289 \times 10^{-5}\ \text{mol}$

则 $\phi = \frac{n(\text{Cl}^-)}{n_1} = \frac{2.30 \times 10^{-5}\ \text{mol}}{7.289 \times 10^{-5}\ \text{mol}} = 0.316$。

**五、证明(或推导)题**

**1. 证明** 设蔗糖、果糖和葡萄糖的旋光角与浓度的比例系数分别为 $K_1$、

$K_2$、$K_3$。



$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖})+H_2O \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_{12}O_6(\text{果糖})+C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖})$$

$t=0$: $\alpha_0 = K_1 c_{A,0}$ 　　 $0$ 　　 $0$

$t=t$: $\alpha_t - \alpha_x = K_1(c_{A,0}-c_x)$ 　　 $\alpha_x = K_2 c_x$ 　　 $\alpha_x = K_3 c_x$

$t=\infty$: $0$ 　　 $\alpha_\infty = K_2 c_{A,0}$ 　　 $\alpha_\infty = K_3 c_{A,0}$

于是 $\alpha_0 = K_1 c_{A,0}$

$$\alpha_t = K_1(c_{A,0}-c_x)+K_2c_x+K_3c_x = K_1c_{A,0}-(K_1-K_2-K_3)c_x$$

$$\alpha_\infty = K_2c_{A,0}+K_3c_{A,0} = (K_2+K_3)c_{A,0}$$

所以 $\alpha_0-\alpha_\infty = (K_1-K_2-K_3)c_{A,0}$

$$\alpha_t-\alpha_\infty = (K_1-K_2-K_3)(c_{A,0}-c_x)$$

蔗糖水解为假一级反应，则

$$k_A = \frac{1}{t}\ln\frac{c_{A,0}}{c_{A,0}-c_x} = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$$



**2. 证明** $A \longrightarrow 2Y + Z$ 　　总压

$t=0$: $p_{A,0}\propto c_{A,0}$ 　 $p_{Y,0}\propto c_{Y,0}$ 　 $p_{Z,0}\propto c_{Z,0}$ 　 $p_{总,0}$

$t=t$: $p_A = p_{A,0}-p_{A,x}$ 　 $p_Y = p_{Y,0}+2p_{A,x}$ 　 $p_Z = p_{Z,0}+p_{A,x}$ 　 $p_t$

$t=\infty$: $0$ 　 $p_{Y,\infty}=p_{Y,0}+2p_{A,0}$ 　 $p_{Z,\infty}=p_{Z,0}+p_{A,0}$ 　 $p_\infty$

而 $p_\infty = p_{Y,\infty}+p_{Z,\infty} = p_{Y,0}+2p_{A,0}+p_{Z,0}+p_{A,0} = p_{总,0}+2p_{A,0}$

则 $p_{A,0}=\frac{1}{2}(p_\infty-p_{总,0})$，$p_t = p_A+p_Y+p_Z =$

$$(p_{A,0}-p_{A,x})+(p_{Y,0}+2p_{A,x})+(p_{Z,0}+p_{A,x}) =$$

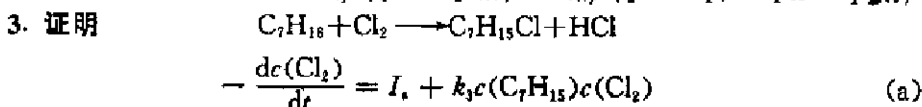
$$p_{总,0}+2p_{A,x}$$

故 $p_{A,x}=\frac{1}{2}(p_t-p_{总,0})$

$$p_A = p_{A,0}-p_{A,x} = \frac{1}{2}(p_\infty-p_{总,0})-\frac{1}{2}(p_t-p_{总,0}) = \frac{1}{2}(p_\infty-p_t)$$

又 $c_A=\dfrac{p_A}{RT}$，则 $\dfrac{c_{A,0}}{c_A}=\dfrac{p_{A,0}}{p_A}=\dfrac{\frac{1}{2}(p_\infty-p_{总,0})}{\frac{1}{2}(p_\infty-p_t)}$

(1) 若为一级反应：$t=\dfrac{1}{k_{A,c}}\ln\dfrac{c_{A,0}}{c_A}=\dfrac{1}{k_{A,c}}\ln\dfrac{(p_\infty-p_{总,0})}{(p_\infty-p_t)}$



(2) 若为二级反应：$t=\dfrac{1}{k_{A,p}}\left(\dfrac{1}{p_A}-\dfrac{1}{p_{A,0}}\right)=\dfrac{2}{k_{A,p}}\left(\dfrac{1}{p_\infty-p_t}-\dfrac{1}{p_\infty-p_{总,0}}\right)$

**3. 证明** 　$C_7H_{16}+Cl_2 \longrightarrow C_7H_{15}Cl+HCl$

$$-\frac{dc(Cl_2)}{dt} = I_a + k_3c(C_7H_{15})c(Cl_2) \qquad (a)$$

用稳态法求出不稳定中间物的浓度 $c\,(C_7H_{15})$。

$$\frac{dc(C_7H_{15})}{dt}=k_2c\,(C_7H_{16})\,c\,(Cl)-k_3c\,(C_7H_{15})\,c\,(Cl_2)-k_4c\,(C_7H_{15})=0 \quad (b)$$

$$\frac{dc(Cl)}{dt}=2I_a-k_2c\,(C_7H_{16})\,c\,(Cl)+k_3c\,(C_7H_{15})\,c\,(Cl_2)=0 \quad (c)$$

将(c)代入(b) $\quad 2I_a-k_4c\,(C_7H_{15})=0 \quad c\,(C_7H_{15})=\frac{2I_a}{k_4}$ (d)

将(d)代入(a) $\quad -\frac{dc(Cl_2)}{dt}=I_a+k_3\frac{2I_a}{k_4}c(Cl_2)=I_a\left[1+\frac{2k_3}{k_4}c(Cl_2)\right]$

**六、回答题**

**1. 答** 不一定是正整数。因为反应级数是反应速率方程中浓度项的幂指数,可以为正数、负数、整数或分数。

**2. 答** 对反应(2)有利,因为 $E_1>E_2$,由 $\{\ln k\}$-$1/T(K)$ 的关系可知,降低温度时,$\Delta k_1<\Delta k_2$。

**3. 答** (1) 反应(a)的速率系数 $k$ 受温度的影响较大。

(2) 不能通过改变温度使 $k_1>k_2$。

**4. 答** 化学反应的级数是反应速率方程中浓度项的幂指数,可以为正数、负数、整数或分数。对元反应来说,反应级数与反应分子数是一致的;但对总包反应来说,二者无任何关系。

**5. 答** (1) $\frac{v_{0,4}}{v_{0,1}}=\left\{\frac{c(A)_{0,4}}{c(A)_{0,1}}\right\}^{\alpha}$, $\frac{14.1}{5.0}=\left\{\frac{0.020}{0.010}\right\}^{\alpha}$, $\alpha=\frac{\ln\frac{14.1}{5.0}}{\ln 2}=1.496\approx 1.5$;

$\frac{v_{0,3}}{v_{0,1}}=\left\{\frac{c(B)_{0,3}}{c(B)_{0,1}}\right\}^{\beta}$, $\frac{2.5}{5.0}=\left\{\frac{0.010}{0.005}\right\}^{\beta}$, $\frac{1}{2}=2^{\beta}$, $\beta=-1$;

$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}}=\left\{\frac{c(C)_{0,2}}{c(C)_{0,1}}\right\}^{\gamma}$, $\frac{5.0}{5.0}=\left\{\frac{0.015}{0.010}\right\}^{\gamma}$, $\gamma=0$。

$$k=\frac{v_0}{c_{A,0}^{1.5}c_{B,0}^{-1}}=\frac{5.0\times10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}}{(0.010\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{1.5}\times(0.005\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}}=$$
$$2.5\times10^{-4}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{0.5}\cdot \mathrm{s^{-1}}$$

(2) $v=k_3c_Z$ (a)

用平衡态法:$c_Z=\frac{k_2c_Ac_Y}{k_{-2}c_B}$ (b)

$$c_Y=\left\{\frac{k_1c_A}{k_{-1}}\right\}^{1/2} \quad (c)$$

将(b)、(c)代入(a): $\quad v=k_3\frac{k_2c_A}{k_{-2}c_B}\left\{\frac{k_2c_A}{k_{-1}}\right\}^{1/2}=kc_A^{1.5}c_B^{-1}$。

由此机理推导的速率方程与由实验数据确立的速率方程形式一致。仅从这

一点看此反应机理有可能是该反应的机理。但需指出的是:不稳定中间物Y和Z不能为自由原子和自由基,因机理的最后一步是同分异构变化。若Y为自由基,产物P也必为自由基。作为稳定产物P不可能为自由基,要想确立是否为该反应的机理,还需要做其他多方面的实验和工作。

**6. 答** 是一级反应

# 第七章　界面层的热力学及动力学

## 基本原理及公式

**1. 界面层与分散度**

(1) 界面层的定义

存在于两相之间的厚度约为几个分子大小(纳米级)的一薄层,称为界面层,简称界面。

对固-气界面及液-气界面亦称为表面。

(2) 分散度

把物质分散成细小微粒的程度,称为分散度。通常用体积表面 $A_V$ 或质量表面 $A_m$,即用单位体积、或单位质量的物质所具有的表面积来表示分散度,即

$$A_V \xlongequal{\text{def}} \frac{A_s}{V}$$

$$A_m \xlongequal{\text{def}} \frac{A_s}{m}$$

式中,$V$、$m$、$A_s$ 分别为高度分散的物质的总体积、总质量和总表面积。

**2. 表面张力与高度分散系统的热力学基本方程**

(1) 表面功及表面张力

以液-气组成的系统为例。由于液体表面层中的分子受到一个指向体相的拉力,若将体相中的分子移到液体表面以扩大液体的表面积,则必须由环境对系统做功,这种功称为表面功,它是一种非体积功 ($W'$)。在可逆的条件下,环境对系统做的表面功与使系统增加的表面积 $dA_s$ 成正比,即

$$\delta W'_r = \sigma dA_s$$

式中的比例系数 $\sigma$ 为增加液体单位表面积时,环境对系统所做的功。

因 $\sigma$ 的单位是 $J \cdot m^{-2} = N \cdot m \cdot m^{-2} = N \cdot m^{-1}$,即作用在表面上单位长度上的力,故称 $\sigma$ 为表面张力。

(2) 表面张力的作用方向与效果

表面张力是沿着与表面(球面)相切或表面(平面)相平行的方向垂直作用于

表面上单位长度的表面收缩力。

(3) 高度分散系统的热力学基本方程

高度分散系统具有巨大的表面积，所以具有巨大的表面能。因此从热力学角度不能不考虑它所产生的表面效应。于是，对高度分散系统，其热力学基本方程变为

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA_s + \sum \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA_s + \sum \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sigma dA_s + \sum \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA_s + \sum \mu_B dn_B$$

于是有

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V,n(B)} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n(B)}$$

此式表明，$\sigma$ 等于在定温、定容、定组成(或定温、定压、定组成)下，增加单位表面积时系统亥姆霍兹自由能(或吉布斯自由能)的增加，因此 $\sigma$ 又称为**单位表面亥姆霍兹自由能或单位表面吉布斯自由能，简称为单位表面自由能。**

(4) 影响表面张力的因素

(i) 表面张力的大小与液体或固体中的分子间力或化学键力有关，一般

$\sigma$(金属键) > $\sigma$(离子键) > $\sigma$(极性共价键) > $\sigma$(非极性共价键)

(ii) 表面张力一般随温度升高而降低。这是由于随温度升高，液体与气体的体积质量差减小，使表面层分子受指向液体内部的拉力减小，因而 $\sigma$ 下降。

(iii) 表面张力一般随压力增加而下降。这是由于随压力增加，气相体积质量增大，同时气体分子更多地被液面吸附，并且气体在液体中溶解度也增大，以上三种效果均使 $\sigma$ 下降。

**3. 纯液体表面的热力学性质**

(1) 弯曲液面的附加压力

弯曲液面可呈凸液面，如气相中的液滴、毛细管中的凸液面；亦可呈凹液面，如液体中的气泡、毛细管中的凹液面。

如图 7-1 所示，α、β 两相(可以是液、气或气、液)平衡时，由于弯曲液面及表面张力的作用，则 α、β 两相间存在压力差 $\Delta p$，称为弯曲液面的附加压力。

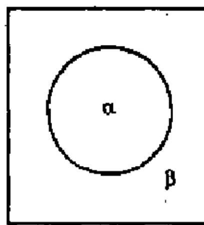



图 7-1 α、β 两相平衡系统

$$\Delta p \xlongequal{\text{def}} p_\alpha - p_\beta$$

$p_\alpha$ 和 $p_\beta$ 分别为 α、β 相的压力。

球形弯曲液面产生的附加压力 $\Delta p$ 与界面张力 $\sigma$ 及弯曲液面的曲率半径 $r$ 的关系可推得如下：

$$\Delta p \xlongequal{\text{def}} p_\alpha - p_\beta = \frac{2\sigma}{r}$$

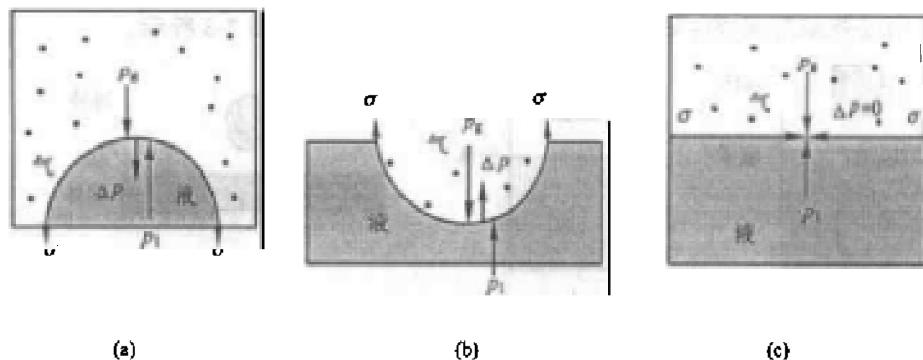
该式叫杨-拉普拉斯方程。表明 $\Delta p$ 与 $\sigma$ 成正比，与 $r$ 成反比。

数学中，曲率半径 $r$ 的定义永为正值[①]，于是由杨-拉普拉斯方程可得：

若 α 为液相 β 为气相，即液面为凸面，因 $\Delta p > 0$，则 $p_l > p_g$，即附加压力指向液体[见图 7-2(a)]；

若 α 为气相 β 为液相，即液面为凹面，因 $\Delta p > 0$，则 $p_g > p_l$，即附加压力指向气体[见图 7-2(b)]；

液面为平面，$r = \infty$，$\Delta p = 0$，$p_l = p_g$ [见图 7-2(c)]。



(a)　(b)　(c)

图 7-2　附加压力方向示意图

附加压力 $\Delta p$ 总是指向球面的球心（或曲面的曲心）。

(2) 弯曲液面的饱和蒸气压

由热力学推导，可以得出曲率半径为 $r$ 的液滴或毛细管中凸面液体，其饱和蒸气压与液面曲率半径 $r$ 的关系为

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = \frac{2\sigma}{r} \frac{M_B}{\rho_B RT}$$

式中，$p^*$、$p_r^*$ 为平液面液体及液面曲率半径为 $r$ 的液体的饱和蒸气压；$M_B$、$\rho_B$ 分别为液体 B 的摩尔质量及体积质量；$\sigma$ 为液体的表面张力；$r$ 为液面的曲率半径。

① 以往许多教材中规定凸面的曲率半径 $r$ 取正值，凹面的曲率半径 $r$ 取负值，这不符合数学中曲率半径的定义。见同济大学编·高等数学·（第四版），195 页～213 页。

对毛细管中曲率半径为$r$的凹面液体，其饱和蒸气压与液面曲率半径$r$的关系为

$$\ln \frac{p_r^*}{p^*} = -\frac{2\sigma}{r}\frac{M_B}{\rho_B RT}$$

式中，$p^*$、$p_r^*$ 为平液面液体及曲率半径为$r$的毛细管中的凹面液体的饱和蒸气压；$M_B$、$\rho_B$ 分别为液体 B 的摩尔质量及体积质量；$\sigma$ 为液体的表面张力；$r$ 为凹面液体液面的曲率半径。

以上二式称为开尔文方程。由以上二式，可知

小液滴或毛细管中凸面液体：$\ln(p_r^*/p^*) > 0, p_r^* > p^*$；

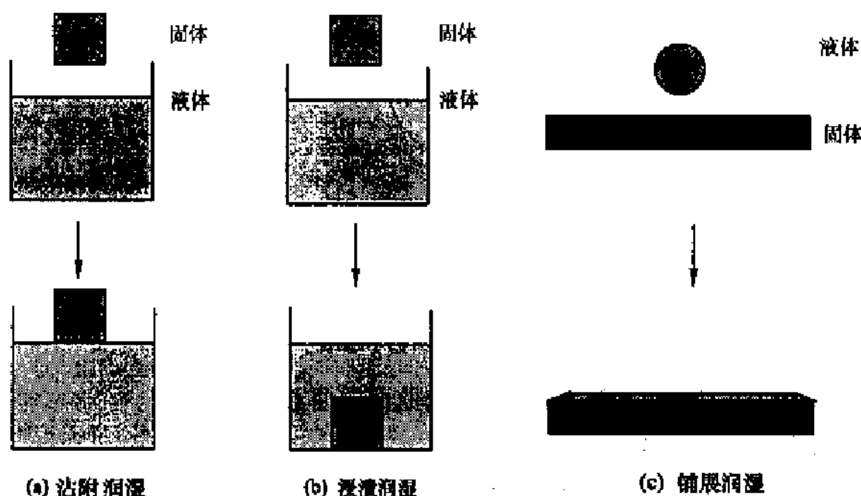
毛细管中的凹面液体：$\ln(p_r^*/p^*) < 0, p_r^* < p^*$。

对液体中的小气泡，即球形凹面液体的饱和蒸气压与液面曲率半径$r$的关系比较复杂，本书不再赘述。

(3) 液体对固体的润湿作用

润湿是指：固体表面上的气体（或液体）被液体（或另一种液体）取代的现象。

润湿类型可分为：沾附润湿、浸渍润湿、铺展润湿，如图 7-3 所示。



(a) 沾附润湿　(b) 浸渍润湿　(c) 铺展润湿

图 7-3　润湿的三种形式

上述三种润湿能否自发进行，则由定温、定压下的单位表面吉氏函数判断来确定。

$$\Delta G_{a,w} = \sigma(s/l) - [\sigma(s/g) + \sigma(l/g)]$$

$$\Delta G_{d,w} = \sigma(s/l) - \sigma(s/g)$$

$$\Delta G_{s,w} = [\sigma(s/l) + \sigma(l/g)] - \sigma(s/g)$$

$$s \xlongequal{\text{def}} \sigma(s/g) - [\sigma(s/l) + \sigma(l/g)]$$

式中 $s$ 称为铺展系数，若 $s > 0$，则液体可自行铺展于固体表面。

液体在固体表面上的润湿现象还可用接触角来描述，接触角（也叫润湿角）如图 7-4 所示，以符号 $\theta$ 表示，则有

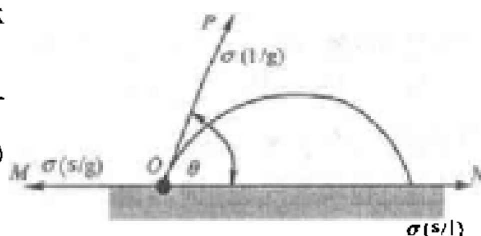


图 7-4　接触角（润湿角）$\theta$

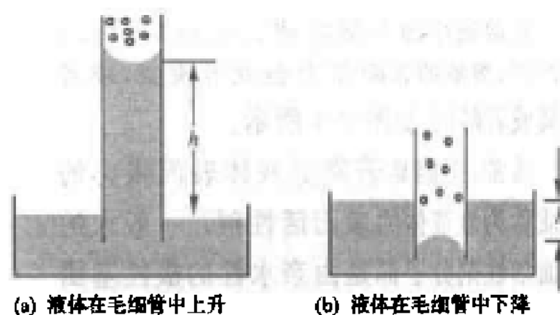
$$\cos\theta = \frac{\sigma(\mathrm{s/g}) - \sigma(\mathrm{s/l})}{\sigma(\mathrm{l/g})}$$

上式叫杨(Young)方程。

习惯上，$\theta < 90°$ 为润湿，$\theta > 90°$ 为不润湿，$\theta = 0°$ 为完全润湿，$\theta = 180°$ 为完全不润湿。

（4）毛细管现象

将毛细管插入液面后，会发生液面沿毛细管上升（或下降）的现象。上升（或下降）的高度（见图 7-5）



(a) 液体在毛细管中上升　(b) 液体在毛细管中下降

图 7-5　毛细管现象

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho_B g R}$$

式中，$R$ 为毛细管半径（见图 7-6）；$\sigma$ 为表面张力；$\rho_B$ 为液体 B 的体积质量；$g$ 为重力加速度；$\theta$ 为润湿角。

显然，若液体对毛细管壁能润湿，即 $\theta < 90°$，$\cos\theta > 0$，此时液体会沿毛细管上升，如水在玻璃毛细管中，$\theta < 90°$（呈凹面），所以水可在玻璃毛细管中上升；若液体对毛细管不润湿，即 $\theta > 90°$，则 $\cos\theta < 0$，此时液体会沿毛细管下降，如汞在毛细管中，$\theta > 90°$（呈凸面），所以汞在玻璃毛细管中沿毛细管下降。

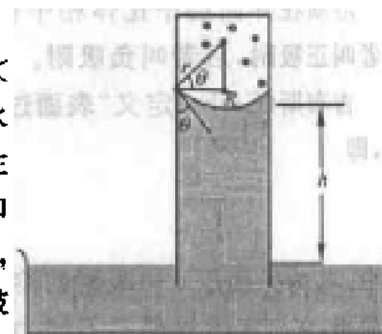


图 7-6　毛细管半径 $R$ 与液面曲率半径 $r$ 的关系

（5）亚稳状态

定温下，当蒸气分压超过该温度下的饱和蒸气压，而蒸气仍不凝结的现象叫蒸气的过饱和现象，此时的蒸气称为过饱和蒸气。

定温、定压下，当溶液中溶质的浓度已超过该温度、压力下的溶质的溶解度，而溶质仍不析出的现象叫溶液的过饱和现象，此时的溶液称为过饱和溶液。

定压下，当液体的温度已高于该压力下的沸点，而液体仍不沸腾的现象，叫**液体的过热现象**，此时的液体称为**过热液体**。

定压下，当液体的温度已低于该压力下液体的凝固点，而液体仍不凝固的现象叫**液体的过冷现象**，此时的液体称为**过冷液体**。

上述过饱和蒸气、过饱和溶液、过热液体、过冷液体所处的状态均属**亚稳状态**，它与热力学平衡态不同，虽能稳定存在一段时间，但不能长期稳定，故称为**亚稳状态**。

亚稳状态之所以能够出现，有热力学和动力学两方面的原因。

**4. 溶液界面的热力学性质**

(1) 溶液的表面张力

当溶液中加入溶质成为溶液后，比之纯溶剂，溶液的表面张力会发生改变，或者升高或者降低，如图 7-7 所示。

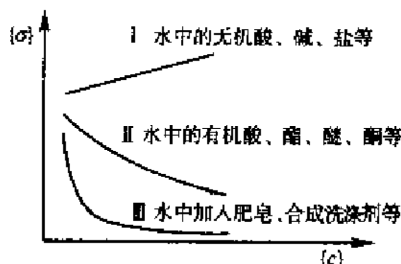



图 7-7 溶液的表面张力与浓度的关系

通常，把能显著降低液体表面张力的物质称为该液体的**表面活性剂**。一般水的表面活性剂分子都是由亲水性的极性基团(亲水基)和憎水性的极性基团(亲油基)两部分构成。

(2) 表面过剩物质的量

溶质在界面层中比体相中相对浓集或贫乏的现象称为**溶液界面上的吸附**，前者叫**正吸附**，后者叫**负吸附**。

吉布斯(Gibbs)定义"**表面过剩物质的量**" $\Gamma_B$ 来表示界面层上的吸附量的大小，即

$$\Gamma_B \xlongequal{\text{def}} \frac{n_B^\sigma}{A_s}$$

式中，$n_B^\sigma$ 为界面层 $\sigma$ 中吸附的溶质 B 的物质的量，吉布斯定义的界面层 $\sigma$ 又称为界面相，它与实际界面层不同，它是无厚度、无体积但有面积的假想的二维几何平面；$A_s$ 为界面层的面积(二维几何平面)。

要注意，$\Gamma_B$ 可为正值，亦可为负值。

(3) 吉布斯方程

由热力学方法推导出，表面过剩物质的量 $\Gamma_B$ 与表面张力 $\sigma$ 及溶质活度 $a_B$ 的关系为

$$\Gamma_B = -\frac{a_B}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_B}\right)_T$$

溶液很稀时

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_B}\right)_T$$

上式称为吉布斯方程。

由吉布斯方程可知，若$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_B}\right)_T > 0$，则$\Gamma_B < 0$，即为负吸附；$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_B}\right)_T < 0$，则$\Gamma_B > 0$，即为正吸附。

**5. 固体表面上的吸附**

(1) 物理吸附与化学吸附

气体或液体在固体表面上浓集的现象，称为固体对气体或液体的吸附。被吸附的气体或液体叫吸附质，起吸附作用的固体称为吸附剂。

依照吸附力的本质的不同，可分为**物理吸附**和**化学吸附**，它们的主要区别见表 7-1：

表 7-1

| | 吸附力 | 吸附分子层 | 吸附温度 | 吸附热 | 吸附速率 | 吸附选择性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 物理吸附 | 分子间力 | 多分子层或单分子层 | 低 | 小 | 快 | 无 |
| 化学吸附 | 化学键力 | 单分子层 | 高 | 大 | 慢 | 有 |

(2) 朗缪尔单分子层吸附理论

① 理论的基本假设(模型)

(i) 固体表面对气体的吸附是单分子层的；

(ii) 固体表面是均匀的；

(iii) 被吸附的气体分子间无相互作用力；

(iv) 吸附平衡为动态平衡。

② 朗缪尔吸附定温式

在一定温度下，吸附达到平衡时，由理论假设，推得朗缪尔吸附定温式

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

式中，$\theta$ 为固体表面上已被吸附分子覆盖的面积和吸附剂总表面积之比，称为覆盖度；$b = \frac{k_a}{k_d}$ 为吸附平衡常数，是吸附速率系数 $k_a$ 与脱附速率系数 $k_d$ 的比值。

在一定 $T$、$p$ 下气体在固体表面达吸附平衡时，单位质量 $m$ 的固体所吸附的气体体积为 $V$，称为该气体在该固体表面上的吸附量，用符号 $\Gamma$ 表示，即

$$\Gamma \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{V}{m}$$

如若以 $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$ 表示，则朗缪尔吸附定温式可改写成

$$\frac{p}{\Gamma}=\frac{1}{b\Gamma_\infty}+\frac{p}{\Gamma_\infty}$$

式中，$\Gamma_\infty$ 为在 $T$,$p$ 下单位质量固体表面吸满一层时的吸附量。

(3) BET 多分子层吸附定温式

$$\frac{p}{V(p^*-p)}=\frac{1}{V_\infty C}+\frac{C-1}{V_\infty C}\cdot\frac{p}{p^*}$$

上式为 **BET 多分子层吸附定温式**。式中，$V$ 为 $T$,$p$ 下质量为 $m$ 的吸附剂吸附达平衡时，吸附气体的体积；$V_\infty$ 为 $T$,$p$ 下质量为 $m$ 的吸附剂盖满一层气体分子时，吸附气体的体积；$p^*$ 为被吸附气体在温度 $T$ 时呈液体时的饱和蒸气压；$C$ 为常数。

**6. 多相催化反应动力学**

(1) 多相催化反应基本步骤

(i) 反应物由体相扩散到催化剂固体表面；

(ii) 反应物在催化剂表面上被吸附；

(iii) 反应物进行表面化学反应；

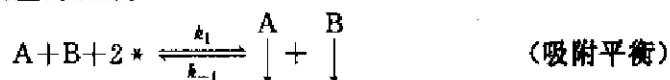
(iv) 产物从催化剂表面脱附；

(v) 产物扩散离开催化剂表面。

(2) 表面反应机理

**朗缪尔-欣谢尔伍德(Langmuir-Hinshelwood)机理**，简称 L-H 机理。

该机理假设表面反应是吸附在表面上的分子或原子之间进行的反应。例如，对表面双分子反应，机理为



(吸附平衡)



(表面反应控制)

(* 为催化剂表面活性中心)

**里迪尔-艾里(Rideal-Elsy)机理**，简称 R-E 机理。

该机理假设表面反应在化学吸附的原子或分子与气相(或物理吸附)的分子间进行，对双分子反应，机理为



(吸附平衡)



(表面反应控制)

表面单分子反应机理：


(吸附平衡)


(表面反应控制)

(3) 表面反应动力学

按 L-H 机理，对表面双分子反应：

$$v_A = k_2\theta_A\theta_B$$

当吸附达平衡时，有

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

则
$$v_A = \frac{k_2 b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

对表面单分子反应

$$v_A = k_2\theta_A$$

当吸附达平衡时，有

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

则
$$v_A = \frac{k_2 b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

当 $p_A$ 很小、$b_A$ 很小(即弱吸附)，则 $b_A p_A \ll 1$，得

$$k_2 b_A p_A = k_A p_A$$

$$v_A = k_2 b_A p_A = k_A p_A, k_A = k_2 b_A$$

则为一级反应。

当 $p_A$ 很大、$b_A$ 很大(即强吸附)，则 $b_A p_A \gg 1$，得

$$v_A = k_2$$

即为零级反应。

当 $p_A$、$b_A$ 大小适中，则

$$v_A = \frac{k_2 b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

即反应级数为 0 ～ 1 的分数。

(4) 表面反应的表观活化能

以表面单分子反应的一级反应为例

$$v_A = k_A p_A, \quad k_A = k_2 b_A$$

由 Arrhenius 方程及 Van't-Hoof 方程可有

$$\ln\{k_A\}=\ln\{k_2\}+\ln\{b\}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{k_A\}}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\ln\{k_2\}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\ln\{b\}}{\mathrm{d}T}$$

$$\frac{E_a}{RT^2}=\frac{E_2}{RT^2}-\frac{Q_{ad}}{RT^2}$$

则

$$E_a=E_2-Q_{ad}$$

即表面表观反应的活化能等于表面反应的活化能 $E_2$ 与吸附热 $Q_{ad}$ 之差(规定放热为正)。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 应用 Laplace 方程、Kelvin 方程、Young 方程分析和解释纯液体产生的一些表面现象。

(2) 应用 Gibbs 吸附定温式分析解释溶液界面吸附现象。

(3) 叙述 Langmuir 单分子吸附理论的基本假设,推导 Langmuir 吸附定温式。

(4) 叙述多相催化反应的基本步骤;依据 L-H 机理或 R-E 机理处理多相催化反应动力学。

**【考试热点】**

(1) 表面张力的单位、作用方向。

(2) 影响表面张力的因素。

(3) 用弯曲液面产生的附加压力分析和解释一些表面现象。

(4) 用弯曲液面饱和蒸气压与曲率半径的关系,解释和分析一些表面现象。

(5) 润湿的类型,应用杨方程计算润湿角,判断润湿程度。

(6) 表面活性剂的结构特征及其应用。

(7) 吉布斯模型关于界面层的定义。

(8) 关于表面过剩物质的量的定义。

(9) 亚稳状态及其举例。

(10) 物理吸附与化学吸附的比较。

(11) 单分子层吸附理论的基本假设。

(12) 多相催化反应的基本步骤。

(13) 强吸附与弱吸附。

## 典型例题

**例 1**　试由高度分散系统的热力学基本方程

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sigma\mathrm{d}A_s$$

推导如图 7-8 所示的 α、β 两相球形液面的杨-拉普拉斯方程：

$$\Delta p \xlongequal{\mathrm{def}} p_\alpha - p_\beta = \frac{2\sigma}{r_\alpha}$$

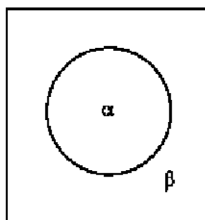


图 7-8　α、β 两相平衡系统

［题解］　将高度分散系统的热力学基本方程应用于如图 7-8 所示的 α、β 两相平衡系统，则有

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}A_\alpha + \mathrm{d}A_\beta =$$
$$-S_\alpha\mathrm{d}T_\alpha - p_\alpha\mathrm{d}V_\alpha - S_\beta\mathrm{d}T_\beta - p_\beta\mathrm{d}V_\beta + \sigma\mathrm{d}A_s$$

定温时，$\mathrm{d}A = -p_\alpha\mathrm{d}V_\alpha - p_\beta\mathrm{d}V_\beta + \sigma\mathrm{d}A_s$

当系统的总体积不变时(定容)，$\mathrm{d}V = \mathrm{d}V_\alpha + \mathrm{d}V_\beta = 0$，则

$$\mathrm{d}V_\alpha = -\mathrm{d}V_\beta$$

由平衡条件，$\mathrm{d}A_{T,V} = 0$，即 $-p_\alpha\mathrm{d}V_\alpha - p_\beta\mathrm{d}V_\beta + \sigma\mathrm{d}A_s = 0$

当 α 相为球状(液滴或气泡)，半径为 $r_\alpha$ 时，有

$$V_\alpha = \frac{4}{3}\pi r_\alpha^3,\ A_s = 4\pi r_\alpha^2,\ 则\ \mathrm{d}V_\alpha = 4\pi r_\alpha^2\mathrm{d}r_\alpha$$

$$\mathrm{d}A_s = 8\pi r_\alpha\mathrm{d}r_\alpha$$

代入上式，整理得

$$\Delta p = p_\alpha - p_\beta = \frac{2\sigma}{r_\alpha}$$

**［导引］　附加压力是弯曲液面的重要热力学性质之一，可由高度分散系统的热力学基本方程推导出来。附加压力与界面张力成正比与曲率半径成反比，其方向指向球心。许多界面现象可用附加压力加以解释。**

**例 2**　20 ℃时汞的表面张力 $\sigma = 4.85\times10^{-1}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$，若在此温度及 101.325 kPa时，将半径 $r_1 = 1$ mm 的汞滴分散成半径为 $r_2 = 10^{-5}$ mm 的微小液滴时，请计算环境所做的最小功。

［题解］　因为 $T$、$p$ 恒定，所以 $\sigma$ 为常数，环境所做的最小功为可逆过程表面功 $W_r'$，设 $A_1$、$A_2$ 分别为汞滴分散前后的总面积，$N$ 为分散后的汞的滴数，则：

$$W_r' = \int_{A_1}^{A_2}\sigma\mathrm{d}A = \sigma(A_2 - A_1)$$

$$A_1 = 4\pi r_1^2$$

$$A_2 = N \cdot 4\pi r_2^2 = \left(\frac{4/3 \cdot \pi r_1^3}{4/3 \cdot \pi r_2^3}\right) \cdot 4\pi r_2^2 = 4\pi r_1^3 / r_2$$

所以

$$W'_r = \sigma \cdot 4\pi[(r_1^3/r_2) - r_1^2] =$$

$$4.85 \times 10^{-1}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}} \times 4 \times 3.14 \times \left[\frac{(1 \times 10^{-3})^3}{10^{-8}} - (1 \times 10^{-3})^2\right]\ \mathrm{m^2} =$$

$$0.609\ \mathrm{J}$$

［导引］ 表面功是环境为扩大液体表面所做的非体积功，在可逆条件下，与系统增加的表面积 $dA_s$ 成正比。

**例 3** 某肥皂水溶液的表面张力为 $0.01\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，若用此肥皂水溶液吹成半径分别为 $5\times10^{-3}$ m 和 $2.5\times10^{-2}$ m 的肥皂泡，求每个肥皂泡内外的压力差是多少？

［题解］ 肥皂泡内外的压力差等于肥皂泡产生的附加压力，又因为肥皂泡的内外有两个气液界面（见图 7-9）

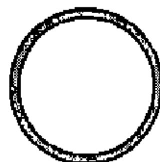


图 7-9 肥皂泡

所以

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r}$$

$$\Delta p_1 = \frac{4 \times 0.01}{5 \times 10^{-3}}\ \mathrm{Pa} = 8\ \mathrm{Pa}$$

$$\Delta p_2 = \frac{4 \times 0.01}{2.5 \times 10^{-2}}\ \mathrm{Pa} = 1.6\ \mathrm{Pa}$$

［导引］ 掌握 Young-Laplace 方程并注意肥皂泡有内外两个气液界面的特殊情况。

**例 4** 泡压法测定丁醇水溶液的表面张力。20 ℃时测最大泡压力为 0.421 7 kPa。20 ℃时测得水的最大泡压力为 0.547 2 kPa，已知 20 ℃时水的表面张力为 $72.75\times10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，请计算丁醇溶液的表面张力。

［题解］ 设 $\Delta p_1$、$\Delta p_2$、$\sigma_1$、$\sigma_2$ 分别为丁醇溶液及水的最大泡压力与表面张力。根据拉普拉斯公式及泡压法的原理可知：

$$\Delta p_1 = \frac{2\sigma_1}{r} \tag{a}$$

$$\Delta p_2 = \frac{2\sigma_2}{r} \tag{b}$$

因为实验使用同一根毛细管，$r$ 为定值，联立式(a)和式(b)得

$$\frac{2\sigma_1}{\Delta p_1} = \frac{2\sigma_2}{\Delta p_2}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{72.75 \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}} \times 0.421\ 7\ \mathrm{kPa}}{0.547\ 2\ \mathrm{kPa}} = 56.1 \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

［导引］ (i) 泡压法测液体的表面张力，当毛细管的半径很小时，形成的气泡基本上是球形的，因此可以用 Laplace 方程求算液体的表面张力；(ii) 当气泡开始形成时，液体表面几乎是平的，这时曲率半径最大 ($r_\infty$)，随着气泡的形成，弯曲液面也开始形成，曲率半径逐渐变小，直到形成半球形，这时曲率半径 $r$ 亦即是毛细管半径。

**例 5** 20 ℃苯蒸气凝结成雾，其液滴半径为 1 μm，试计算其饱和蒸气压比正常值增加的百分率。已知 20 ℃时液体苯的体积质量为 0.879 g·cm$^{-3}$，表面张力为 0.028 9 N·m$^{-1}$，$C_6H_6$ 的摩尔质量为 78.11 g·mol$^{-1}$。

［题解］ 由 Kelvin 方程

$$\ln\left(\frac{p_r^*}{p^*}\right)=\frac{2\sigma M}{RT\rho r}=$$

$$\frac{2\times0.028\,9\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times78.11\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\times293.15\ \mathrm{K}\times0.879\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot cm^{-3}}\times1\times10^{-6}\ \mathrm{m}}=$$

$$0.002\,11$$

则 $$\frac{p_r^*}{p^*}=1.002$$

所以 $$\frac{p_r^*-p^*}{p^*}=0.002=0.2\%$$

［导引］ 液滴形成的凸液面，由于附加压力的作用使液滴的饱和蒸气压比相同温度下平液面的饱和蒸气压大，它们的关系遵守 Kelvin 方程。

**例 6** 已知 20 ℃时酒精的表面张力为 0.022 0 N·m$^{-1}$，汞的表面张力为 0.471 6 N·m$^{-1}$，汞与酒精间的界面张力为 0.364 3 N·m$^{-1}$，试问酒精能否在汞面上铺展。

［题解］ 根据所给数据可用铺展系数的大小来判断能否铺展：

$$s=-[\sigma(\text{液 I - 液 II})+\sigma(\text{气 - 液 I})-\sigma(\text{气 - 液 II})]=$$

$$-(0.364\,3+0.022\,0-0.471\,6)\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}=0.085\,3\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

因为 $s>0$，故能铺展开来。

［导引］ 掌握铺展系数的定义。

**例 7** 20 ℃时，汞的表面张力为 483×10$^{-3}$ N·m$^{-1}$，体积质量为 13.55×10$^3$ kg·m$^{-3}$。把内直径为 10$^{-3}$ m 的玻璃管垂直插入汞中，管内汞液面会降低多少？已知汞与玻璃的接触角为 180°，重力加速度 $g=9.81$ m·s$^{-2}$。

［题解］ $$\frac{2\sigma\cos\theta}{R}=\rho_B gh$$

所以 $$h=\frac{2\sigma\cos\theta}{R\rho_B g}=$$

$$\frac{2\times483\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times(-1)}{5\times10^{-4}\ \mathrm{m}\times13.55\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.81\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}}=-0.014\,5\ \mathrm{m}$$

即汞面会降低 0.014 5 m。

[导引] 汞在毛细管中形成凸液面，由于附加压力的作用液体在毛细管中下降。

**例 8** 25 ℃时乙醇水溶液的表面张力 $\sigma$ 随乙醇浓度 $c$ 的变化关系为

$$\sigma/(10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}})=72-0.5\ (c_B/c^{\ominus})+0.2\ (c_B/c^{\ominus})^2 \tag{a}$$

试分别计算乙醇浓度为 0.1 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 和 0.5 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时，乙醇的表面吸附量（$c^{\ominus}=1.0\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$）。

[题解] 由吉布斯溶液中定温吸附理论，表面过剩物质的量 $\Gamma_B$ 为

$$\Gamma_B=-\frac{c_B}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c_B} \tag{b}$$

式(b)中的 $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c_B}$ 可由式(a)求得

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c_B}=[-0.5+0.4(c_B/c^{\ominus})]\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}/(mol\cdot dm^{-3})} \tag{c}$$

将 $c_B=0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 和式(c)代入式(b)得

$$\Gamma_B=\frac{0.1\times(-0.5+0.4\times0.1)\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298.15\ \mathrm{K}}=18.6\times10^{-9}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

将 $c_B=0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 和式(c)代入式(b)得

$$\Gamma_B=60.5\times10^{-9}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

[导引] 由计算结果知，$\Gamma_B>0$，为正吸附。

**例 9** 用活性炭吸附 $CHCl_3$ 时，0 ℃时的最大吸附量为 93.8 $\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$。已知该温度下 $CHCl_3$ 的分压力为 $1.34\times10^4$ Pa 时的平衡吸附量为 82.5 $\mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$，试计算：

(1) 朗缪尔吸附定温式中的常数 $b$；

(2) $CHCl_3$ 分压力为 $6.67\times10^3$ Pa 时的平衡吸附量。

[题解] (1) 设 $\Gamma$ 和 $\Gamma_\infty$ 分别为平衡吸附量和最大吸附量，则

$$\theta=\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$$

$$\Gamma=\frac{\Gamma_\infty bp}{1+bp}$$

即

$$b=\frac{\Gamma}{(\Gamma_\infty-\Gamma)\cdot p}=\frac{82.5\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}}{(93.8-82.5)\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}\times1.34\times10^4\ \mathrm{Pa}}=5.45\times10^{-4}\ \mathrm{Pa^{-1}}$$

(2)

$$\Gamma=\frac{93.8\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}\times5.45\times10^{-4}\ \mathrm{Pa^{-1}}\times6.67\times10^3\ \mathrm{Pa}}{1+5.45\times10^{-4}\ \mathrm{Pa^{-1}}\times6.67\times10^3\ \mathrm{Pa}}=73.5\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$$

[导引] 朗缪尔吸附模型是气体在固体表面的单分子层吸附模型，要求掌握朗缪尔吸附定温式。

**例 10** 反应物 A 在催化剂 K 上进行单分子分解反应，试讨论在下列情况下，反应是几级？

(1) 若压力很低或反应物 A 在催化剂 K 上是弱吸附($b$ 很小时)；

(2) 若压力很大或反应物 A 在催化剂 K 上是强吸附($b$ 很大时)；

(3) 若压力和吸附的强弱都适中。

[题解] 由表面单分子反应机理则有

$$v_A = k_2\theta_A \tag{a}$$

而

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

于是

$$v_A = \frac{k_2 b_A p_A}{1 + b_A p_A} \tag{b}$$

(1) 由式(b)，因为 $b_A p_A \ll 1$，则得

$$v_{A,p} = -\frac{dp_A}{dt} = k_2 b_A p_A = k p_A$$

为一级反应。

(2) 由式(b)，因为 $b_A p_A \gg 1$，则得

$$v_{A,p} = -\frac{dp_A}{dt} = k_2$$

为零级反应。

(3) 即为式(b)原式，反应级数为介于 0～1 的分数。

[导引] 对在固体催化剂上进行的单分子反应，可直接应用朗缪尔方程，并根据吸附的强弱，得到相应的动力学方程。

**例 11** 1 173 K 时，$N_2O$(A)在 Au 上的吸附(符合 Langmuir 吸附)分解，得到表 7-2 实验数据：

表 7-2

| $t$/s | $p_A$/$10^4$ Pa | $t$/s | $p_A$/$10^4$ Pa |
|---|---|---|---|
| 0 | 2.667 | 3 900 | 1.140 |
| 1 800 | 1.801 | 6 000 | 0.721 |

讨论 $N_2O$(A)在 Au 上吸附的强弱。

[题解] Langmuir 吸附定温式为

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \tag{a}$$

$N_2O$(A)在 Au 上的吸附解离的机理可假设为


(反应吸附平衡)


(反应物进行表面化学反应)


(产物脱附平衡)

若表面反应为速率控制步骤,则有

$$-\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_2\theta_2 \qquad \text{(b)}$$

把式(a)代入式(b), $-\dfrac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=\dfrac{k_2b_Ap_A}{1+b_Ap_A}$

讨论:若吸附为弱吸附,则$b_Ap_A\ll 1$,$-\dfrac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_Ap_A$,为一级反应,式中$k_A=k_2b_A$。

若吸附为强吸附,则$b_Ap_A\gg 1$,$-\dfrac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t}=k_2$,为零级反应

将实验数据代入一级反应式的积分式,

$$k_A=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}$$

可以得到 $k_{A,1}=2.16\times10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$; $k_{A,2}=2.18\times10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$; $k_{A,3}=2.16\times10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$。

将实验数据代入零级反应的积分式,

$$k_A=\frac{p_{A,0}-p_A}{t}$$

得 $k_{A,1}=4.18\times10^{-4}\ \mathrm{Pa\cdot s^{-1}}$; $k_{A,2}=3.92\times10^{-4}\ \mathrm{Pa\cdot s^{-1}}$; $k_{A,3}=3.24\times10^{-4}\ \mathrm{Pa\cdot s^{-1}}$。

**显然,实验结果符合一级反应规律。故可确定$N_2O$(A)在Au上属于弱吸附。**

**[导引] 由朗缪尔吸附定温方程及所假定的吸附分解机理,若为弱吸附,必为一级反应;若为强吸附必为零级反应。而实验数据符合一级反应的特点,故可推测$N_2O$(A)在Au上属于弱吸附。**

## 真题剖析

**题1** (选自华南理工大学2000年考研试题,编者对原题做了规范化处理)293.2 K时,苯的表面张力为$28.9\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,体积质量为$879\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,苯的正常沸点为354.5 K,汽化焓为$33.9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$(可视为常数)。求193 K时半径为$10^{-6}$ m的苯的雾滴(球形)的饱和蒸气压。

**[题解]** 第一步,求293.2 K时苯的饱和蒸气压

$$\ln\frac{p_2^*}{p_1^*}=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{p_2^*}{101\ 325\ \text{Pa}}=-\frac{33\ 900\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{293.2\ \text{K}}-\frac{1}{354.5\ \text{K}}\right)$$

$p_2^*$ (293.2 K)=9 063 Pa　　[即 $p^*_{平面}$ (293.2 K)]

第二步,求 293.2 K 时半径为 $10^{-6}$ m 的苯的雾滴的饱和蒸汽压 $p^*$ (293.2 K);用开尔文方程

$$\ln\frac{p_r^*}{p^*_{平面}(293.2\ \text{K})}=\frac{2\sigma M_B}{RT\rho_B r}$$

$$\ln\frac{p_r^*}{9\ 063\ \text{Pa}}=\frac{2\times 28.9\times 10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times 78\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 293.2\ \text{K}\times 879\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times 10^{-6}\ \text{m}}$$

得　$p_r^*$ (293.2 K)=9 082 Pa

**题 2**　(选自华南理工大学 1999 年考研试题,编者对原题做了规范化处理)

301.9 K 时,乙醇水溶液的表面张力 $\sigma$ 可表示为

$$\sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)$$

式中 $\sigma_0$ 为纯水的表面张力,$a$ 和 $b$ 均为常数。

(1) 试求出该溶液中乙醇的表面过剩物质的量 $\Gamma$ 和浓度 $c$ 的关系。

(2) 实验测得 $a=0.019\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, $b=1.461\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$,试求 $c=0.500\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时的表面过剩物质的量。

(3) 当乙醇浓度足够大,达到 $bc\gg 1$ 时,表面过剩物质的量 $\Gamma_\infty$ 应为多少?假设此时表面上的吸附为单分子层吸附,试计算在液面上每个乙醇分子的截面积。已知阿伏加德罗常量 $L=6.023\times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$。

**[题解]**　(1) $\Gamma=-\dfrac{c}{RT}\dfrac{d\sigma}{dc}=-\dfrac{c}{RT}\left\{\dfrac{d[\sigma_0-a\ln(1+bc)]}{dc}\right\}=\dfrac{abc}{RT(1+bc)}$

(2) 当 $c=0.500\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时

$$\Gamma=\frac{abc}{RT(1+bc)}=\frac{0.019\ 1\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times 1.461\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\times 0.500\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 301.9\ \text{K}\times(1+1.461\times 0.500)}=3.21\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(3) $c\gg 1$ 时

$$\Gamma=\frac{abc}{RT(1+bc)}=\frac{a}{RT}=\Gamma_\infty=\frac{0.019\ 1\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 301.9\ \text{K}}=7.61\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$A_s=1/(L\Gamma_\infty)=1/(6.023\times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times 7.61\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2})=$$

$2.18\times10^{-19}\ m^2$

［剖析］ 本题考试重点在于吉布斯吸附定温式的正确应用。

**题 3** （选自清华大学 1997 年考研试题，编者对原题做了规范化处理）

已知 $H_2O(l)$在 298 K 时的表面张力 $\sigma=0.072\ 75\ N\cdot m^{-1}$，摩尔质量 $M$ 为 $0.018\ kg\cdot mol^{-1}$，体积质量 $\rho$ 为 $10^3\ kg\cdot m^{-3}$，273 K 时水的饱和蒸气压为 610.5 Pa。在 273～293 K 温度区间，水的平均摩尔蒸发焓为 $40.67\ kJ\cdot mol^{-1}$。求 293 K，半径为 $10^{-9}$ m 的水滴的饱和蒸气压。

［题解］ 先由克-克方程求出 293 K 水的饱和蒸气压 $p^*(H_2O,l,293\ K)$。

$$\ln\frac{p^*(H_2O,l,293\ K)}{p^*(H_2O,l,273\ K)}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{273\ K}-\frac{1}{293\ K}\right)$$

代入数据，解得 $p^*(H_2O,l,293\ K)=2\ 074\ Pa$

再由 Kelvin 方程，求得 $10^{-9}$ m 小水滴在 293 K 的饱和蒸气压 $p_r^*(293\ K)$：

$$\ln\frac{p_r^*(293\ K)}{p^*(H_2O,l,293\ K)}=\frac{2\sigma M(H_2O)}{r\rho(H_2O,l)RT}$$

代入数据，解得 $p_r^*(293\ K)=9.945\times10^{16}\ Pa$。

［剖析］ 本题是把克-克方程与 Kelvin 方程结合在一起的具有一定综合性的考题。

**题 4** （选自大连理工大学 1996 年考研试题）

请用箭头在图 7-10 所列系统中指出所产生的附加压力 $\Delta p$ 的方向：

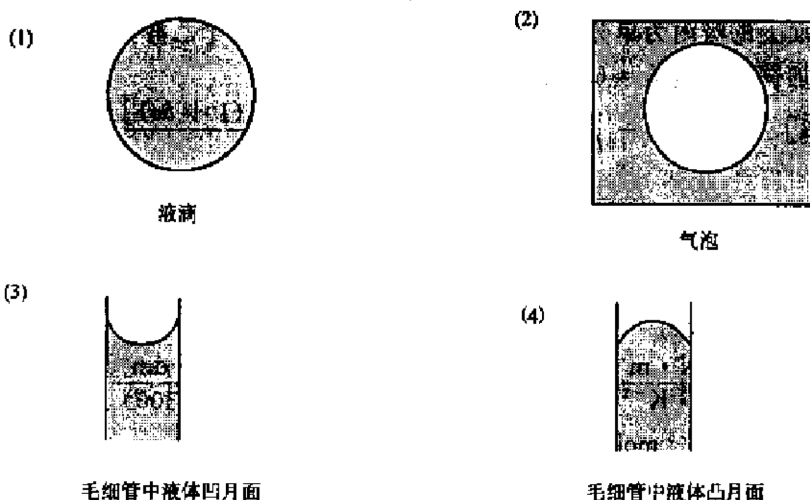



图 7-10 弯曲液面

［题解］ 如图 7-11

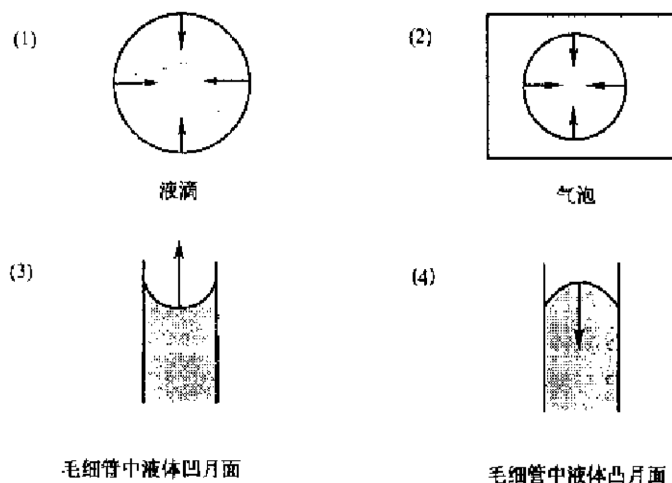



图 7-11 弯曲液面产生的附加压力的方向

[剖析] 弯曲液面产生的附加压力的方向总是指向曲面的曲心。

**题 5** (选自大连理工大学 1998 年考研试题) 简述朗缪尔单分子层吸附理论的基本假设,并根据基本假设推导出吸附定温式 $\theta=\dfrac{bp}{1+bp}$。

(i) ______________________________

(ii) ______________________________

(iii) ______________________________

(iv) ______________________________

[题解] 基本假设为:

(i) 吸附是单分子层的;

(ii) 吸附剂表面是均匀的;

(iii) 被吸附分子间无相互作用;

(iv) 吸附和解吸可建立动态平衡。

根据假设推导:

设 $$\theta=\frac{\text{被吸附气体覆盖的固体表面积}}{\text{固体总表面积}}$$

则吸附速率 $v_a=k_1p_A(1-\theta)$; 解吸速率 $v_d=k_{-1}\theta$

当吸附达平衡时 $v_a=v_d$,即 $k_1p_A(1-\theta)=k_{-1}\theta$

令 $k_1/k_{-1}=b$,代入移项整理后,得

$$\theta=\frac{bp_A}{1+bp_A}$$

[剖析] 朗缪尔单分子层吸附理论(包括理论的基本假设及方程的推导)是

关于固体表面吸附作用的重要理论，实际应用价值较大，也是考研的重点内容之一。

## 综合练习题

一、是非题

下列各题中叙述是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：

1. 液体的表面张力总是力图缩小液体的表面积。(　　)

2. 液体表面张力的方向总是与液面垂直。(　　)

3. 分子间力越大的液体，其表面张力越大。(　　)

4. 垂直插入水槽中一支干净的玻璃毛细管，当在管中水上升所至的平衡液面处加热时，水柱会上升。(　　)

5. 水在干净的玻璃毛细管中呈凹液面，因附加压力 $\Delta p < 0$，所以表面张力 $\sigma < 0$。(　　)

6. 在相同温度下，纯汞在玻璃毛细管中呈凸液面，所以与之平衡的饱和蒸气压（$p_r^*$）必大于其平液面的蒸气压（$p^*$），即 $p_r^* > p^*$。(　　)

7. 溶液表面张力总是随溶液浓度的增大而减小。(　　)

8. 某水溶液发生负吸附后，在干净的毛细管中的上升高度比纯水在该毛细管中上升的高度低。(　　)

9. 通常物理吸附的速率较小，而化学吸附的速率较大。(　　)

10. 朗缪尔定温吸附理论只适用于单分子层吸附。(　　)

二、选择题

选择正确答案的编号，填在各题之后的括号内：

1. 液体表面分子所受合力的方向总是(　　)，液体表面张力的方向总是(　　)。

(A) 沿液体表面的法线方向，指向液体内部

(B) 沿液体表面的法线方向，指向气相

(C) 沿液体的切线方向

(D) 无确定的方向

2. 温度与表面张力的关系是(　　)。

(A) 温度升高表面张力降低　　(B) 温度升高表面张力增加

(C) 温度对表面张力没有影响　　(D) 不能确定

3. 在定温定压下影响物质的表面吉布斯函数的因素是(　　)。

(A) 表面积 $A_s$　　(B) 表面张力 $\sigma$

(C) 表面积 $A_s$ 和表面张力 $\sigma$　　(D) 没有确定的函数关系

4. 附加压力产生的原因是(　　)。

(A) 由于存在表面

(B) 由于在表面上存在表面张力 $\sigma$

(C) 由于表面张力 $\sigma$ 的存在,在弯曲表面两边压力不同

(D) 难于确定

5. 在水平放置的毛细管中注入少许水(水润湿玻璃),在毛细管中水平水柱的两端呈凹液面,当在右端水凹面处加热,毛细管中的水向何端移动?(　　)。

(A) 向左　　(B) 向右　　(C) 不动　　(D) 难以确定

6. 今有一球形肥皂泡,半径为 $r$,肥皂水溶液的表面张力为 $\sigma$,则肥皂泡内附加压力是(　　)。

(A) $\Delta p=\frac{2\sigma}{r}$　　(B) $\Delta p=\frac{\sigma}{2r}$　　(C) $\Delta p=\frac{4\sigma}{r}$

7. 在定温下,同成分的两个大小不同的液球的饱和蒸气压 $p_{r,1}^*$(大球)和 $p_{r,2}^*$(小球)存在(　　)的关系。

(A) $p_{r,1}^*>p_{r,2}^*$　(B) $p_{r,1}^*=p_{r,2}^*$　(C) $p_{r,1}^*<p_{r,2}^*$　(D) 不能确定

8. 今有反应 $CaCO_3(s)$——$CaO(s)+CO_2(g)$ 在一定温度下达平衡,现在不改变温度和 $CO_2$ 的分压力,也不改变 $CaO(s)$ 的颗粒大小,只降低 $CaCO_3(s)$ 的颗粒直径,增加分散度,则平衡将(　　)。

(A) 向左移动　(B) 向右移动　(C) 不发生移动

9. 某 B 物质在溶液表面的吸附达到平衡时,则 B 物质在表面的化学势 $\mu_B$(表)与溶液内部 B 物质的化学势 $\mu_B$(内)的关系是(　　)。

(A) $\mu_B$(表) $>$ $\mu_B$(内)　　(B) $\mu_B$(表) $<$ $\mu_B$(内)

(C) $\mu_B$(表) $=$ $\mu_B$(内)　　(D) 难以确定

10. 接触角是指(　　)。

(A) g/l 界面经过液体至 l/s 界面间的夹角

(B) l/g 界面经过气相至 g/s 界面间的夹角

(C) g/s 界面经过固相至 s/l 界面间的夹角

(D) l/g 界面经过气相和固相至 s/l 界面间的夹角

11. 高分散度固体表面吸附气体后,可使固体表面的吉布斯函数(　　)。

(A) 降低　　(B) 增加　　(C) 不改变

12.(**选自南京化工大学 2000 年考研试题**) 朗缪尔吸附定温式适用于(　　)。

(A) 化学吸附　(B) 物理吸附　(C) 单分子吸附　(D) 多分子吸附

三、填空题

在以下各小题的“______”处填上答案：

1. 通常液体的表面张力是指某液体与其______相接触，或者与______相接触时的界面张力。

2. 临界状态下，由于______，所以液体的表面张力______。

3. 20℃时水的表面张力为 $72.75\times10^{-3}$ N · $m^{-1}$，在该温度下使水的表面积增大 4 $cm^2$，则此过程的 $\Delta G=$______。

4. 一个球形液滴在定温下与其蒸气成平衡时，液相压力 $p^{(\alpha)}$ ______气相压力 $p^{(\beta)}$（选填＞，＝，＜号）。若液体表面张力为 $\sigma$，球形液滴半径为 $r$，则 $p^{(\alpha)}-p^{(\beta)}$ ＝______。

5. 高度分散的小液滴的饱和蒸气压 $p_r^*$ 与温度 $T$ 的关系如图 7-12 所示，$r$ 为液滴的半径，将 $r$ 从大到小的顺序排列则为______。

6. 纯液体（或纯固体）的化学势 $\mu$，温度 $T$ 及分散度（用颗粒半径 $r$ 表示）的关系如图 7-13 所示。若将 $r$ 由小到大的顺序排列，则为______。

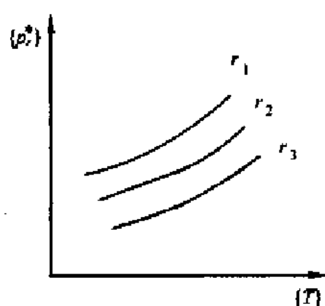



图 7-12 $p_r^*$ 与 $T$ 关系

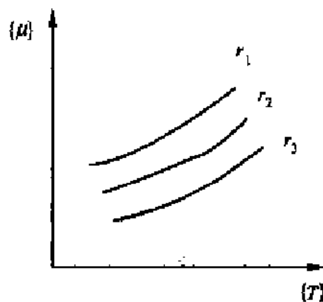



图 7-13 $\mu$ 与 $T$ 关系

7. 定温下溶液的表面张力随浓度增大而减小，则单位表面吸附量______ 0。（选填＞，＝，＜号）

8. 铺展系数 $s$ 与 $\sigma$(气 - 液)、$\sigma$(气 - 固)、$\sigma$(液 - 固) 的关系是 $s=$ ______；若液体在固体表面上发生铺展，则 $s$ ______ 0。（选填＞，＝，＜号）

9. 物理吸附的吸附力是______，吸附分子层是______层。

10. 气体被固体吸附的过程其熵变 $\Delta S$ ______ 0，焓变 $\Delta H$ ______ 0。（选填＞，＝，＜号）

11.（选自天津大学 2000 年考研试题）由于新相难以形成而出现的四种常见的亚稳态是______。

四、计算题

1. 水的表面张力与温度的关系为：$\sigma/(10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1})=75.64-0.14$

($t$/℃)今将 10 kg 纯水在 303 K 及 101 325 Pa 下定温定压可逆分散成半径 $r=10^{-8}$ m 的球形雾滴，计算：

(1) 环境所消耗的非体积功；

(2) 小雾滴的饱和蒸气压；

(3) 该雾滴所受的附加压力。

(已知 303 K，101 325 Pa 时，水的体积质量为 995 kg · m$^{-3}$，不考虑分散度对水的表面张力的影响。)

2. 25℃时，水的表面张力为 $\sigma=71.97\times10^{-3}$ N · m$^{-1}$，$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{p,A}=-0.15\times10^{-3}$ N · m$^{-1}$ · K$^{-1}$，试计算在 25 ℃，101 325 Pa 下可逆地增大 2 cm$^2$ 表面时的表面功 $W'_r$ 及 $\Delta G$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $Q_r$。

**五、推导题**

请导出 A、B 两种吸附质在同一表面上吸附时的吸附定温式(设都符合朗缪尔吸附)。

**六、问答题**

试解释为什么自由液滴或气泡(即不受外加力场影响时)通常都呈球形。

## 综合练习题答案

**一、是非题**

1. √ 2. × 3. √ 4. × 5. × 6. √
7. × 8. × 9. × 10. √

**二、选择题**

1. (A)，(C)； 2. (A)； 3. (C)； 4. (C)； 5. (A)； 6. (C)；
7. (C)； 8. (B)； 9. (C)； 10. (A)； 11. (A)； 12. (A)，(C)。

**三、填空题**

1. 饱和蒸气 空气 2. 界面消失 趋于零 3. $3.291\times10^{-5}$ J

4. $<$ $2\sigma/r$ 5. $r_3>r_2>r_1$ 6. $r_1<r_2<r_3$ 7. $>$

8. $-[\sigma$(气-液)$+\sigma$(气-固)$+\sigma$(液-固)$]$ $>$

9. 范德华力 单或多分子 10. $<$ $<$

11. 过饱和蒸气、过饱和溶液、过热液体、过冷液体

**四、计算题**

1. 解 (1) 本题非体积功即可逆表面功 $W'_r=\sigma A_s$

$\sigma/(10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1})=75.64-0.14(303-273)=71.44$

设雾滴半径为 $r$，个数为 $N$，则总表面积 $A_s$ 为

$$A_s = N4\pi r^2 = \frac{10\ \text{kg} \cdot 4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = 3\times 10\ \text{kg}/r\rho$$

所以 $W_r' = \sigma A_s = 215\ \text{kJ}$

(2) 根据开尔文方程式

$$\ln\left(\frac{p_r^*}{p^*}\right) = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} = 0.126$$

所以 $p_r^* = 1.108\times 101\ 325\ \text{Pa} = 112.3\ \text{kPa}$

(3) $\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = 1.43\times 10^7\ \text{Pa} = 14.3\ \text{MPa}$

**2. 解** $W_r' = \sigma \cdot A_s = 14.39\times 10^{-6}\ \text{J}$

$\Delta G_{表} = W_r' = 14.39\times 10^{-6}\ \text{J}$

$\Delta S_{表} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A} A_s = 3.0\times 10^{-8}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$Q_r = T\Delta S_{表} = 8.94\times 10^{-6}\ \text{J}$

$\Delta H_{表} = \Delta G_{表} + T\Delta S_{表} = 23.33\times 10^{-6}\ \text{J}$

**五、推导题**

**解** 因 A、B 两种粒子在同一表面上吸附，而且各占一个吸附中心，所以 A 的吸附速率：

$$v_a = k_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

式中，$k_a$ 为吸附质 A 的吸附速率系数；$p_A$ 为吸附质 A 在气相中的分压；$\theta_A$ 为吸附质 A 在表面上的覆盖度；$\theta_B$ 为吸附质 B 在表面上的覆盖度。

令 $k_d$ 为吸附质 A 的解吸速率系数，则 A 的解吸速率为

$$v_d = k_d \theta_A$$

当吸附达平衡时 $\quad v_a = v_d$

所以 $\quad k_d\theta_A = k_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$

两边同时除以 $k_d$，且令 $b_A = k_a/k_d$

则

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A p_A \qquad \text{(a)}$$

同理

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_B p_B \qquad \text{(b)}$$

将(a)、(b) 联立得

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

六、问答题

**答** 若自由液滴或气泡呈现不规则形状，如图 7-14 所示，则在曲面上的不同部位，曲面的弯曲方向及曲率各不相同，产生的附加压力的方向和大小也不同。在凸面处附加压力指向液滴内部，而凹面处附加压力的指向则相反，这种不平衡力必迫使液滴自动调整形状，最终呈现球形。因为只有呈现球形，球面的各点曲率才相同，各处的附加压力也相同，液滴或气泡才会稳定存在。

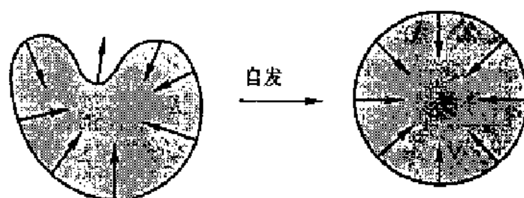



图 7-14 不规则自由液滴或气泡自发呈球形

# 第八章　胶体分散系统及粗分散系统

## 基本原理及公式

**1. 分散系统及其分类**

(1) 分散系统的定义

一种或几种物质分散在另一种物质中所构成的系统叫**分散系统**。

被分散的物质叫**分散质**也叫**分散相**；起分散作用的物质叫**分散介质**。

(2) 分散系统的分类

分散系统可分为：

均相分散系统 {小分子及大分子溶液；电解质溶液及胶束溶液}；非均相分散系统 {溶胶；粗分散系统}

(3) 胶体分散系统与粗分散系统

若分散质(或分散相)粒子大小在 1～1 000 nm 称为**胶体分散系统**，包括溶胶(憎液胶体)、胶束溶液(胶体电解质)及大分子溶液(亲液胶体)；若粒子大小超过 1 μm 称为**粗分散系统**，包括乳状液、泡沫及悬浮液等。

**2. 溶胶的性质**

(1) 溶胶的主要特征

溶胶的主要特征是：高度分散的(分散相在 1～1 000 nm)、微不均匀的(多相的)、热力学不稳定系统。

(2) 溶胶的性质

① 溶胶的光学性质

由于溶胶的光学不均匀性，当将一束波长大于溶胶分散相粒子尺寸的入射光照射到溶胶系统，可发生散射现象——丁达尔(Tyndall)现象。

丁达尔现象的实质是溶胶对光的散射作用(散射是指除入射光方向外，四面八方都能看到发光的现象)，它是溶胶的重要性质之一，如图 8-1 所示。

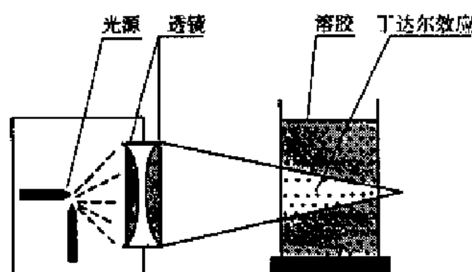



图 8-1　Tyndall 现象

散射光的强度可用瑞利(Rayleigh)公式表示：

$$I=\frac{9\pi V^2 n}{2\lambda_0^4 l^2}\left(\frac{n_2^2-n_0^2}{n_2^2+2n_0^2}\right)^2(1+\cos^2\theta)I_0$$

式中，$I$ 为散射光强度，$\lambda_0$ 为入射光波长，$V$ 为分散相单个粒子的体积，$n$ 为体积粒子数，$l$ 为观察者与散射中心的距离，$n_2$、$n_0$ 分别为分散相及分散介质的折射率，$\theta$ 为散射角，$I_0$ 为入射光强度。

上式表明，散射光强度与 $\lambda_0^4$ 成反比，且 $(n_2^2-n_0^2)$ 差值愈大，则 $I$ 愈强；此外与粒子的体积的平方及体积粒子数均成正比。

用丁达尔效应可鉴别小分子溶液、大分子溶液和溶胶。小分子溶液无丁达尔效应，大分子溶液丁达尔效应微弱，而溶胶丁达尔效应强烈。

② 溶胶的动力性质

由于体积粒子数梯度的存在引起的粒子从高体积粒子数区域向低体积粒子数区域的定向迁移现象叫扩散。

扩散遵从费克(Fick)(第一)扩散定律：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=-DA\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_T$$

式中，$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}$ 为单位时间内通过截面积 $A$ 扩散的粒子数，$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_T$ 为定温下体积粒子数梯度，$D$ 为扩散系数。

溶胶中的分散相粒子的扩散遵守费克定律。

溶胶中分散相粒子的扩散作用是由布朗(Brown)运动引起的。溶胶中的分散相粒子由于受到来自四面八方的做热运动的分散介质的撞击而引起的无规则的运动叫布朗运动。布朗运动及其引起的扩散作用是溶胶的重要动力性质之一，如图 8-2 所示。

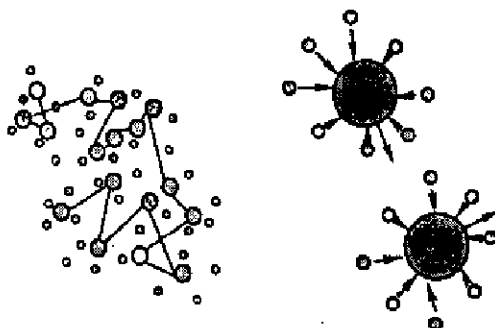


图 8-2　布朗运动

溶胶中的分散相由于受其自身的重力作用而下沉的过程称为沉降。

分散相在分散介质中的沉降速度由下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{2r^2(\rho_B-\rho_0)g}{9\eta}$$

式中，$\frac{dx}{dt}$ 为沉降速度，$r$ 为分散相粒子半径，$\rho_B$、$\rho_0$ 分别为分散相及分散介质的体积质量，$g$ 为重力加速度，$\eta$ 为分散介质的粘度。

分散相粒子本身的重力使粒子沉降，而介质的粘度及布朗运动引起的扩散作用阻止粒子下沉，两种作用相当时达到平衡，称之为沉降平衡。

可应用沉降平衡原理，计算系统体积粒子数的高度分布：

$$\ln\frac{n_1}{n_2}=\frac{M_B g}{RT}\left(1-\frac{\rho_0}{\rho_B}\right)(h_2-h_1)$$

式中，$n_1$、$n_2$ 分别为高度 $h_1$、$h_2$ 处的体积粒子数，$\rho_B$、$\rho_0$ 分别为分散相及介质的体积质量，$M_B$ 为粒子的摩尔质量，$g$ 为重力加速度。

③ 溶胶的流变性质

**流变性质是指物质(液体或固体)在外力作用下流动与变形的性质。**

以液体在管道中进行层流时的情况为例，如图 8-3 所示，两液层间产生的摩擦阻力 $F$ 为




图 8-3 液体在管道中呈层流流动时速度径向分布

$$F=\eta AD$$

式中，$D=\frac{dv_x}{dy}$ 为流体层速梯度，$A$ 为两液层接触面积，$\eta$ 为比例系数，称为牛顿粘度，单位为 $N\cdot s\cdot m^{-2}$ 或 $kg\cdot s^{-1}\cdot m^{-1}$。

符合该式的流体叫牛顿流体。许多大分子溶液及溶胶常为非牛顿流体。

对刚性的球形质点构成的稀溶胶，其粘度可由下式计算：

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi)$$

该式称为爱因斯坦(Einstein)公式。式中，$\eta_0$ 为分散介质的粘度，$\phi$ 为粒子的体积总和与溶胶系统总体积之比。

④ 溶胶的电学性质

(i) 带电界面的双电层结构

大多数固体物质与极性介质接触后，在界面上会带电，从而形成双电层。

关于双电层结构，按照斯特恩(Stern)模型，表示为图 8-4(a)所示。

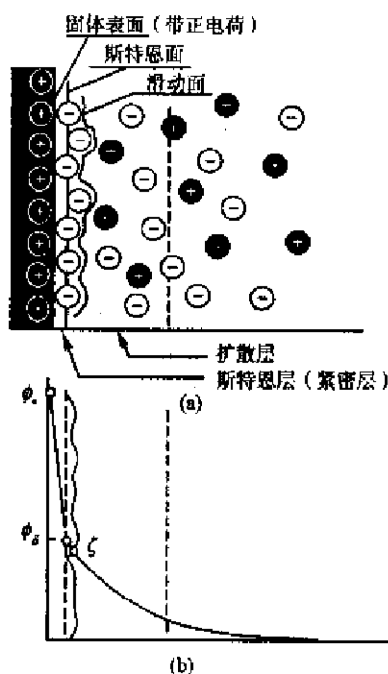
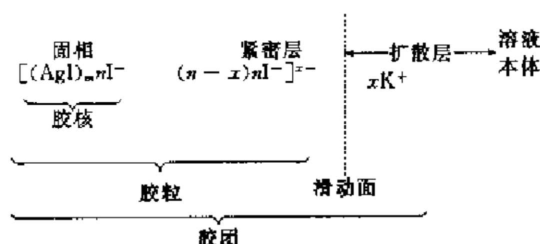



图 8-4 斯特恩模型

若固体表面带正电荷，则双电层的溶液一侧由两层组成，第一层为吸附在固体表面的水化反离子层（与固体表面所带电荷相反），称为**斯特恩**(Stern)**层**，又称为**紧密层**，第二层为**扩散层**。由固体表面至溶液本体间的电势差 $\phi_0$ 叫**热力学电势**；由斯特恩面至溶液本体间的电势差 $\phi_\delta$ 叫**斯特恩电势**；而由滑动面至溶液本体间的电势差叫 $\zeta$ **电势**，亦叫**动电电势**，见图 8-4(b)。

(ii) 胶团的结构

以 $AgNO_3$ 溶液滴加至 KI 溶液中形成的 AgI 溶胶为例，其胶团结构可用下图表示：




(iii) 电动现象

由于胶粒是带电的，所以在电场作用下，或在外加压力、自身重力下流动、沉降时产生**电动现象**，表现出溶胶的电学性质。

**电泳**——在外加电场作用下，带电的分散相粒子在分散介质中向相反符号电极移动的现象，如图 8-5。

**电渗**——在外加电场作用下，分散介质（由过剩反离子所携带）通过多孔膜或极细的毛细管移动的现象（此时带电的固相不动），如图 8-6。

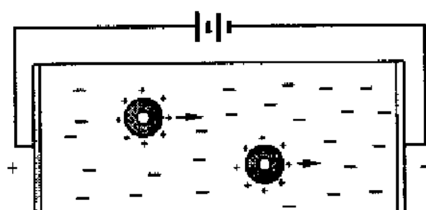


图 8-5 电泳



图 8-6 电渗

**流动电势**——在外加压力下，迫使液体流经相对静止的固体表面（如多孔膜）而产生的电势叫**流动电势**（它是电渗的逆现象），如图 8-7。

**沉降电势**——由于固体粒子或液滴在分散介质中沉降使流体的表面层与底层之间产生的电势差叫**沉降电势**（它是电泳的逆现象），如图 8-8。

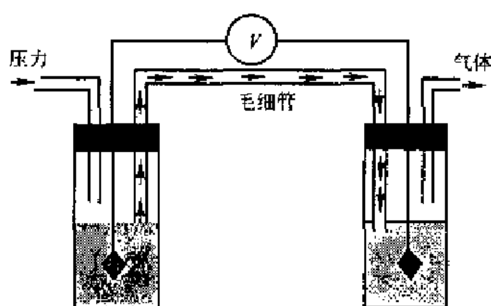



图 8-7 流动电势

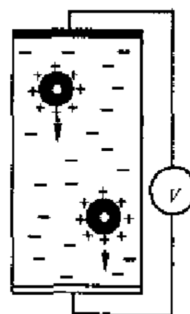



图 8-8 沉降电势

**3. 溶胶的稳定性**

（1）溶胶的动力稳定性

由于溶胶中分散相粒子的布朗运动在分散介质中不停地做无序迁移而能在一段时间内保持溶胶稳定存在称为溶胶的**动力稳定性**。

（2）溶胶的稳定理论——**DLVO 理论**

理论要点如下：

在胶粒之间，存在着两种相反作用力所产生的势能。一是由扩散双电层相互重叠时而产生的斥力势能 $U_R$；另一是由分子间存在的远程 v·d·W 力 $\left(\propto \frac{1}{x^2} 或 \frac{1}{x}\right)$ 而产生的吸力势能 $U_A$。此两种势能之和 $U = U_R + U_A$ 即系统的总势能，$U$ 的变化决定着系统的稳定性。$U_R$、$U_A$ 均是胶粒之间的距离 $x$ 的函数，如图 8-9 所示。

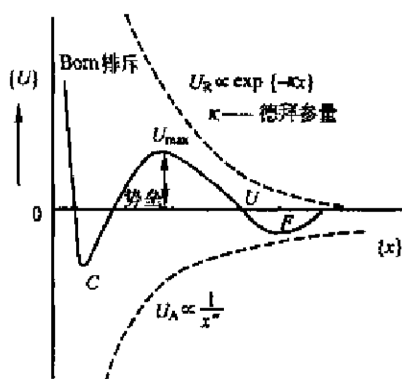



图 8-9 胶粒间斥力势能、吸力势能及总势能曲线图

**4. 电解质及高聚物对溶胶聚沉的影响**

（1）电解质对聚沉的影响

少量电解质的存在对溶胶起稳定作用；过量电解质的存在对溶胶起破坏作用（聚沉）。

使一定量溶胶在一定时间内完全聚沉所需最小电解质的物质的量浓度，称为电解质对溶胶的**聚沉值**。

反离子对溶胶的聚沉起主要作用，聚沉值与反离子价数有关：

聚沉值比例 100 : 1.6 : 0.14 = $\frac{1}{1^6}$ : $\frac{1}{2^6}$ : $\frac{1}{3^6}$，即聚沉值与反离子价数的 6 次方成反比。这叫舒尔采(Schulze)-哈迪(Hardy)规则。

反离子起聚沉作用的机理是：

(i) 反离子价数愈高，则扩散层的厚度愈薄，可降低扩散层重叠时产生的斥力；

(ii) 反离子浓度愈高，则进入 Stern 层的反离子愈多，从而降低了 $\phi_\delta$，而 $\phi_\delta \approx \zeta$ 电势，即降低扩散层重叠时的斥力。

同号离子对聚沉亦有影响，这是由于同号离子与胶粒的强烈 v·d·W 力而吸附，从而改变了胶粒的表面性能，降低了反离子的聚沉能力。

(2) 高聚物分子对聚沉的影响

在溶胶中加入适量高聚物分子可使溶胶稳定(见空间稳定理论及空缺稳定理论)，但也可使溶胶聚沉。其聚沉作用如下：

(i) 搭桥效应——高聚物分子通过"搭桥"把胶粒拉扯在一起，引起聚沉；

(ii) 脱水效应——高聚物分子由于亲水，其水化作用较胶粒水化作用强(憎水)，从而高聚物加入后夺去胶粒的水化外壳的保护作用。

(iii) 电中和效应——离子型高聚物加入后吸附在带电的胶粒上而中和了胶粒的表面电荷。

**5. 胶束溶液及增溶作用**

(1) 胶束溶液的特征

少量表面活性剂溶在水中可在表面定向排列形成单分子表面膜，继续溶解则在体相中形成胶束溶液，胶束可以是球状、层状和棒状。胶束溶液是均相的热力学稳定系统。胶束溶液属于胶体分散系统。

(2) 胶束的增溶作用

通过胶束容纳有机物使之在水中溶解度增加的现象称增溶作用。

**6. 大分子溶液的性质**

(1) 大分子溶液的主要特征

大分子溶液也叫亲液胶体，其主要特征是：高度分散的(分散质即大分子的线尺寸在 1～1 000 nm)、均相的和热力学稳定系统。

(2) 大分子溶液的渗透压

小分子稀溶液产生的渗透压 $\Pi = c_B RT$，由于大分子溶液的非理想性，它所产生的渗透压可表示为

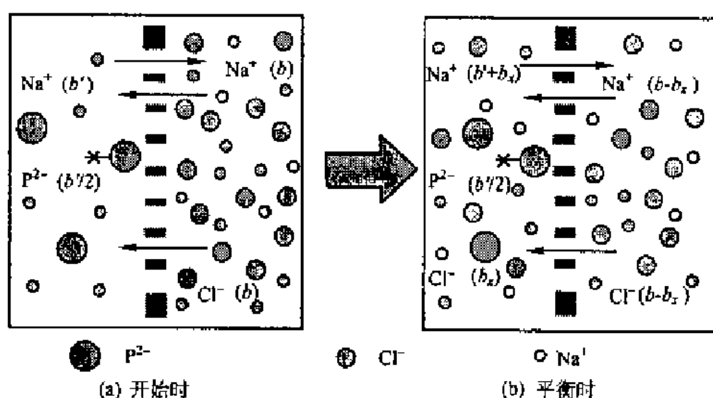
$$\Pi = \rho_B RT\left(\frac{1}{\langle M_B\rangle} + B_2\rho_B + B_3\rho_B^2 + \cdots\right)$$

式中，$\rho_B$ 为大分子的体积质量；$B_2$、$B_3$ 为第二、第三维里系数，$\langle M_B\rangle$ 为大分子的平均摩尔质量。

(3) 唐南效应

以大分子电解质 $Na_2P$(蛋白质钠盐)为例，说明唐南(Donnan)效应。

今将 $Na_2P$ 的水溶液及 NaCl 的水溶液分别置于膜的两侧(见图 8-10)。图中的 $b'$ 及 $b$ 分别为开始时左右两侧钠离子的浓度。大分子离子 $P^{2-}$ 不能透过膜，而小分子离子 $Na^+$ 及 $Cl^-$ 可以透过膜。



(a) 开始时　　(b) 平衡时

图 8-10　膜平衡示意图

当渗透作用达到平衡时，可以推得，左右两侧 NaCl 浓度之比

$$\frac{b(\text{NaCl})_{\text{左}}}{b(\text{NaCl})_{\text{右}}}=\frac{b_x}{b-b_x}=\frac{b}{b'+b}$$

表明，由于大分子不能透过膜，平衡时影响到小离子使其在两侧不均匀，就会产生额外的渗透压，这叫唐南效应。

唐南效应影响利用渗透压法测定大分子的摩尔质量的准确性，必须设法消除。

(4) 盐析作用和胶凝作用

溶胶(憎液胶体)对电解质的存在是十分敏感的，而大分子溶液(亲液胶体)对电解质却不敏感，直到加入大量的电解质，才能使大分子溶液产生聚沉现象，我们称之盐析作用。这是由于所加大量电解质对大分子的去水化作用而引起的。

大分子溶液在一定外界条件下可以转变为凝胶称为胶凝作用。

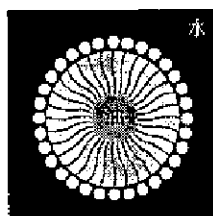
**7. 粗分散系统**

(1) 乳状液

一种或几种液体以液珠形式分散在另一种与其不互溶(或部分互溶)液体中

所形成的分散系统称之为乳状液。

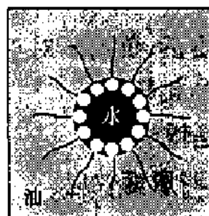
乳状液分为油包水型以符号 W/O 表示，水包油型以 O/W 表示，如图 8-11 所示。




油 — 内相（不连续相）

水 — 外相（连续相）

(a) 水包油型 (O/W)




水 — 内相（不连续相）

油 — 外相（连续相）

(b) 油包水型 (W/O)

图 8-11　乳状液类型示意图

（2）泡沫

气体分散在液体或固体中所形成的分散系统称之为泡沫。前者为液体泡沫；后者为固体泡沫。

要得到比较稳定的液体泡沫必须加入起泡剂，起泡剂一般为表面活性物质。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

（1）分散系统的分类，胶体分散系统的粒子大小范围。

（2）溶胶的光学性质及电学性质。

（3）胶团结构。

（4）溶胶的稳定性及 DLVO 理论要点。

（5）电解质对溶胶的聚沉作用。

（6）胶束溶液的主要特征及增溶作用。

（7）大分子溶液的主要特征。

（8）乳状液的类型，稳定与破坏。

**【考试热点】**

（1）胶体分散系统的粒子大小范围，粗分散系统的粒子大小范围。

（2）溶胶的主要特征。

（3）什么是丁达尔现象？丁达尔效应的实质及应用。

(4) 什么是布朗运动。

(5) 双电层结构。热力学电势，斯特恩电势，动电电势 $\zeta$（电势）的含义。

(6) 胶团结构，正溶胶及负溶胶。

(7) 溶胶的电学性质：电泳、电渗、流动电势、沉降电势等的含义。

(8) 电解质正、负离子对正、负溶胶聚沉的影响——舒尔采规则；不同价态离子聚沉能力的比较。

(9) 什么是增溶作用。

(10) 什么叫唐南效应。

(11) 乳状液的类型：水包油型 O/W，油包水型 W/O。

## 典型例题

**例 1** 丁达尔现象的实质是什么？为什么溶胶会产生丁达尔现象？

[题解] 丁达尔现象的实质是分散相粒子对入射光的散射作用。所谓光的散射作用是指除入射光方向外，被照射系统周围四面八方都能看到发光现象。产生光散射作用的必要条件是被入射光照射的系统具有光学不均匀性。由于溶胶分散相是以 1～1 000 nm 的粒子大小分散在介质中，因而具有光学不均匀性，当入射光波长大于分散相粒子时，则产生丁达尔效应。

[导引] 丁达尔效应是溶胶所具有的重要光学性质，它是区别溶胶和分子分散系统的主要方法之一。

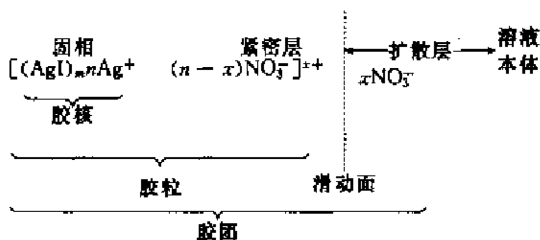
**例 2** 在两个充满 0.001 mol·dm$^{-3}$ $AgNO_3$ 溶液的容器中间是一个由AgCl固体制成的多孔塞，塞中细孔充满 $AgNO_3$ 溶液。在两容器中插入电极，通以直流电，则容器中液体如何移动？为什么？

[题解] AgCl 固体易吸附 $Ag^+$，溶液中有过剩的 $NO_3^-$，带负电，所以通电后液体向正极移动。

[导引] 这即是电渗现象。

**例 3** 将 KI 溶液滴加到过量的 $AgNO_3$ 溶液中形成 AgI 溶胶，试画出该溶胶的胶团结构式及胶团的示意图。

[题解] 结构式如下：



胶团示意图如图 8-12。

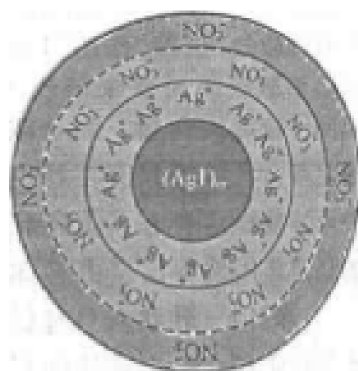


图 8-12 碘化银胶团结构及示意图（$AgNO_3$ 为稳定剂）

［导引］ 胶核容易吸附系统中的过量的离子，因为此胶核为 $(AgI)_m$，故极易吸附过量的 $Ag^+$，这是判断所形成的溶胶是正溶胶还是负溶胶的重要依据。

**例 4** 将浓度为 0.04 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KI(aq) 与 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$(aq) 等体积混合后得到 AgI 水溶胶，试分析下述电解质对所得 AgI 的溶胶的聚沉能力何者最强？何者最弱？为什么？

(A) $Ca(NO_3)_2$　　(B) $K_2SO_4$

(C) $Al_2(SO_4)_3$

［题解］ 由于 $AgNO_3$ 过量，故形成的 AgI 胶粒带正电荷为正溶胶，能引起它聚沉的反离子为负离子。所以 $K_2SO_4$ 和 $Al_2(SO_4)_3$ 的聚沉能力均大于 $Ca(NO_3)_2$。由于和溶胶具有同号电荷的离子能削弱反离子的聚沉能力，且价态高的比价态低的削弱作用更强，故 $K_2SO_4$ 的聚沉能力大于 $Al_2(SO_4)_3$ 的，综上述，聚沉能力顺序为

$$K_2SO_4 > Al_2(SO_4)_3 > Ca(NO_3)_2$$

［导引］ 反离子对溶胶的聚沉起主要作用，反离子价数越高，聚沉能力越强。同号离子对聚沉也有影响，同号离子价数越高，其降低反离子的聚沉能力越强。

**例 5** 为什么在新生成的 $Fe(OH)_3$ 沉淀中加入少量 $FeCl_3$ 溶液沉淀会溶解？如再加入一定量的硫酸盐溶液又会析出沉淀？

［题解］ 少量 $FeCl_3$ 的加入有助于 $Fe(OH)_3$ 溶胶的形成，$FeCl_3$ 充当了溶胶的稳定剂。再加入硫酸盐后，溶胶动电电势降低，导致溶胶聚沉。

［导引］ 少量电解质的存在可以使溶胶稳定；过量电解质的存在反而破坏溶胶的稳定性。

**例 6** 将 $10^{-5}$ $m^3$ 的油酸在水中乳化成半径为 $10^{-7}$ m 的小液滴，构成乳状液，系统增加界面积 300 $m^2$，处于不稳定状态。若此时再加入一定体积的 2% 皂液就可使乳状液变为相对稳定的状态，试分析该皂液所起的作用。（已知油酸与水的界面张力为 $2.29 \times 10^{-2}$ $N \cdot m^{-1}$，加入皂液后可使油酸与水的界面张力降低到 $3.0 \times 10^{-3}$ $N \cdot m^{-1}$）。

［题解］ 在油酸与水形成乳状液中加入皂液后，由于皂液为表面活性剂，它将乳化后的油酸液滴包围起来，肥皂分子憎水基团与油酸分子接触，亲水基团朝

向水分子，如图 8-13 所示。肥皂分子这种对油酸的“包围”作用阻止了高度分散的小油酸液滴重新集结成大液滴，因而起到了稳定的作用。肥皂即为乳状液的稳定剂。乳状液只有在稳定剂存在的条件下才能稳定存在。上述肥皂液对油酸的稳定作用使界面自由能 $\Delta G_s$ 降低。

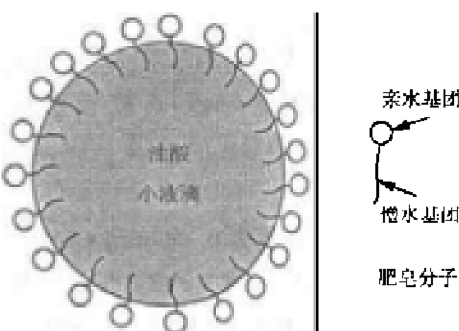



图 8-13　油酸小液滴与皂液相互作用

［导引］ 乳状液只有稳定剂存在时才能稳定存在。表面活性剂可充当乳状液的稳定剂。

**例 7**　298.15 K 时，开始时在膜的两边的电解质的浓度 $c_B/(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})$ 如下：

| 膜内 | | 膜外 | |
|---|---|---|---|
| $P^+$ | $Cl^-$ | $Na^+$ | $Cl^-$ |
| 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.5 |

半透膜

其中 $P^+$ 为蛋白质大分子离子不能透过膜，则平衡后离子浓度分布情况如何？渗透压有多大？

［题解］ 平衡时

| 膜内 | | | 膜外 | |
|---|---|---|---|---|
| $P^+$ | $Cl^-$ | $Na^+$ | $Na^+$ | $Cl^-$ |
| 0.1 | 0.33 | 0.23 | 0.27 | 0.27 |

半透膜

大分子溶液渗透压：$\Pi = \dfrac{\rho_B}{M_B}RT = c_B RT$

则　$\Pi = [2(100+230)-2(500-230)]\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}} \times$

$8.314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 298.15\ \mathrm{K} = 297\ 458\ \mathrm{Pa}$

［导引］ 大分子的这种唐南效应是区分大分子溶液和小分子溶液的主要方法。

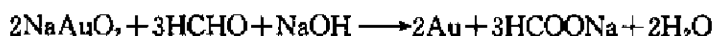
## 真题剖析

**题 1**　（选自华南理工大学 1999 年考研试题，编者对原题进行了规范化处理）

(1) 在碱溶液中用 HCHO 还原 $HAuCl_4$ 制备金溶胶，反应为



$HAuCl_4 + 5NaOH \longrightarrow NaAuO_2 + 4NaCl + 3H_2O$



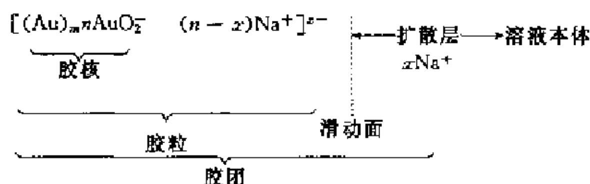
$2NaAuO_2 + 3HCHO + NaOH \longrightarrow 2Au + 3HCOONa + 2H_2O$

已知 $NaAuO_2$ 是稳定剂，写出胶团结构式，并指明其电泳方向。

(2) 由于有体积粒子数梯度，粒子因热运动而产生扩散，若 298 K 时上述溶胶的扩散系数 $D=1.04\times10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1}$，求 1 s 内由于布朗运动粒子沿 $x$ 轴方向的平均位移 $\langle x\rangle$。

(3) 油酸、水和少量皂液形成半径为 $10^{-7}$ m 的水包油乳状液，界面积增加 300 m²，已知油酸与水的界面张力为 $2.29\times10^{-2}\ N\cdot m^{-1}$，加入皂液后界面张力降为 $3.0\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$。求界面吉布斯自由能降低了多少？并解释此乳状液稳定的原因。

[题解]　(1) 胶团结构如下：




由于是负溶胶，电泳时向正极移动。

(2) $D=\langle x\rangle^2/2t$

$\langle x\rangle=(2tD)^{1/2}=(2\times1\ s\times1.04\times10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1})^{1/2}=1.44\times10^{-5}\ m$

(3) $\Delta G_s=A_s(\sigma_2-\sigma_1)=300\ m^2(3.0\times10^{-3}-2.29\times10^{-2})N\cdot m^{-1}=-5.97\ J$

此乳状液稳定的原因：

(i) 乳化剂降低了界面张力，使界面吉布斯自由能降低；

(ii) 皂液定向排列在油-水界面层中，形成比较牢固的界面膜，使两液滴不易碰撞而聚沉。

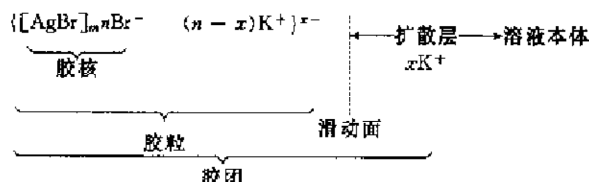
[剖析]　写胶团的结构时，首先明确金溶胶的胶核是 $[Au]_m\cdot nAuO_2^-$，因为稳定剂为 $NaAuO_2$，所以胶核上吸附的离子是 $AuO_2^-$。

**题2**　(选自天津大学1999年考研试题) 现想制备一在电泳实验中朝正极运动的 AgBr 溶胶，那么在浓度为 $0.016\ mol\cdot dm^{-3}$，体积为 $0.025\ dm^3$ 的 $AgNO_3$ 溶液中加入浓度为 $0.05\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 KBr 溶液______ cm³(填入具体数据说明)，所制得的 AgBr 溶液的胶团结构表示式为：______(写出胶核、胶粒与胶团)。浓度(物质的量浓度)相同的 NaCl、$CuCl_2$、$AlCl_3$、$Na_2SO_3$、$Na_3PO_4$ 等溶液，其中聚沉能力最大的为______溶液。

[题解]　在电泳实验中朝正极运动的 AgBr 溶胶应为负溶胶，为此 $[AgBr]_m$ 应吸附 $Br^-$ 形成胶核，即 KBr 需要比 $AgNO_3$ 过量，则

$\dfrac{0.016\ mol\cdot dm^{-3}\times0.025\ dm^3}{0.05\ mol\cdot dm^{-3}}=0.008\ dm^3=8\ cm^3$，即所加 KBr ($0.05\ mol\cdot dm^{-3}$)要远大于8 cm³。

胶团结构为




所加各电解质溶液中，聚沉能力最大的为 $AlCl_3$溶液。

［剖析］ 在电泳实验中朝正极运动的为负溶胶，反离子则为正离子，正离子价数最大的是 $Al^{3+}$，故 $AlCl_3$溶液的聚沉能力最大。此题把溶胶的正、负，胶团结构，溶胶的聚沉等问题结合在一起，具有较好的综合性。

## 综合练习题

**一、是非题**

**下列各题中叙述是否正确?正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：**

1. 溶胶是均相系统，在热力学上是稳定的。(　　)

2. 长时间渗析，有利于溶胶的净化与稳定。(　　)

3. 有无丁达尔效应是溶胶和分子分散系统的主要区别之一。(　　)

4. 亲液溶胶的丁达尔效应应比憎液溶胶强。(　　)

5. 在外加直流电场中，AgI 正溶胶向负电极移动，而其扩散层向正电极移动。(　　)

6. 新生成的 $Fe(OH)_3$沉淀中加入少量稀 $FeCl_3$溶液，沉淀会溶解，再加入一定量的硫酸盐溶液则又会析出沉淀。(　　)

7. (**选自大连理工大学1999年考研试题**) 丁达尔效应是溶胶粒子对入射光的折射作用引起的。(　　)

8. 胶束溶液是高度分散的均相的热力学稳定系统。(　　)

**二、选择题**

**选择正确答案的编号，填在各题之后的括号内：**

1. 大分子溶液分散质的粒子尺寸为(　　)。

   (A) >1 μm　　(B) <1 nm　　(C) 1 nm～1 μm

2. 溶胶和大分子溶液(　　)。

   (A) 都是均相多组分系统　　(B) 都是多相多组分系统

   (C) 大分子溶液是均相多组分系统，溶胶是多相多组分系统

   (D) 大分子溶液是多相多组分系统，溶胶是均相多组分系统

3. 下列分散系统中丁达尔效应最强的是(　　)，其次是(　　)。

   (A) 空气　　(B) 蔗糖水溶液　(C) 大分子溶液　(D) 硅胶溶胶

4. 向碘化银正溶胶中滴加过量的 KI 溶液，则所生成的新溶胶在外加直流

电场中的移动方向为(　　)。

(A) 向正极移动　(B) 向负极移动　(C) 不移动

5. 电动现象直接与(　　)有关。

(A) 固体表面热力学电势 $\varphi_0$　(B) 斯特恩电势 $\varphi_\delta$

(C) 动电电势 $\zeta$　(D) 表面电荷密度

6. 在两个充满0.001 mol·dm$^{-3}$ $AgNO_3$溶液的容器中间是一个由 AgCl 固体制成的多孔塞，塞中细孔充满 $AgNO_3$溶液。在两管口中插入电极，通以直流电，容器中液体(　　)移动。当以0.1 mol·dm$^{-3}$ $AgNO_3$来代替0.001 mol·dm$^{-3}$ $AgNO_3$时，加以相同电压后，液体的流动(　　)；如果以 KCl 溶液来代替 $AgNO_3$溶液则液体的流动(　　)移动。

(A) 向正极　(B) 向负极　(C) 不发生　(D) 变快

(E) 变慢　(F) 不变

7. 用0.08 mol·dm$^{-3}$的 KI 和0.1 mol·dm$^{-3}$的 $AgNO_3$溶液以等体积混合制成的水溶胶，电解质 $CaCl_2$、$Na_2SO_4$、$MgSO_4$对它的聚沉能力顺序为(　　)。

(A) $Na_2SO_4>CaCl_2>MgSO_4$　(B) $MgSO_4>Na_2SO_4>CaCl_2$

(C) $Na_2SO_4>MgSO_4>CaCl_2$

8. 下面属于水包油型乳状液(O/W 型)基本性质之一的是(　　)。

(A) 易于分散在油中　(B) 有导电性　(C) 无导电性

**三、填空题**

**在以下各小题的"______"处填上答案：**

1. 溶胶(憎液胶体)的主要特征是：______；大分子溶液(亲液胶体)的主要特征是______。

2. 氢氧化铁溶胶显红色。由于胶体粒子吸附正电荷，当把直流电源的两极插入该溶胶时，在______极附近颜色逐渐变深，这是______现象的结果。

3. $\zeta$电势在量值上______于热力学电势 $\varphi_0$；当外加电解质浓度增加时，$\zeta$电势在量值上变______。(填"大"，"小"或"相等")

4. 一定量的高聚物加入溶胶中可使溶胶聚沉，其聚沉作用主要是(i)______；(ii)______；(iii)______。

5. 电解质使溶胶发生聚沉时，起作用的是与胶体粒子带电符号相______的离子。离子价数越高，其聚沉能力越______，聚沉值越______；离子价数相同时，对于正离子，离子半径越小，聚沉值越______，负离子的情形，与正离子相______。(填"同"或"反"，"小"或"大")

6. 泡沫是以______为分散相的分散系统。

7. 可作为乳状液的稳定剂的物质有______、______和______。

8. (选自南开大学2000年考研试题) 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别

为：[NaCl]=0.512 $mol\cdot dm^{-3}$；[$Na_2SO_4$]=$4.31\times10^{-3}$ $mol\cdot dm^{-3}$；[$Na_3PO_4$]=$8.91\times10^{-4}$ $mol\cdot dm^{-3}$。若用该溶胶做电泳实验时，胶粒的电泳方向是______。

四、问答题

1. 在进行重量分析实验时，为了尽可能使沉淀完全，通常加入大量电解质（非沉淀剂），或将溶胶适当加热，为什么？试从胶体分散系统观点加以解释。

2. 试分析说明为什么在定温、定压下两种不混溶的纯液体在无稳定剂的情况下不能形成稳定的乳状液？

## 综合练习题答案

一、是非题

1. × 2. × 3. √ 4. × 5. √ 6. √ 7. × 8. √

二、选择题

1. (C) 2. (C) 3. (D)(C) 4. (A) 5. (C) 6. (A)(E)(B) 7. (C) 8. (B)

三、填空题

1. 高度分散的（分散相粒子在1～1 000 nm）、微不均匀的（多相）热力学不稳定系统 高度分散的（大分子尺寸在1～1 000 nm）热力学稳定的均相系统

2. 负 电泳 3. 小 小 4. 搭桥效应 脱水效应 电中和效应

5. 反 大 小 大 反 6. 气体

7. 表面活性物质 固体粉末 一些天然物质 8. 负极

四、问答题

1. 答 加入大量电解质能显著降低动电电势，使溶胶易于聚沉。

适当的加热可加快胶粒的热运动，增加胶粒互相碰撞的频率，从而使聚沉机会增加。二者都有利于沉淀完全。

2. 答 在定温定压下将两种不相混溶的纯液体放在一起并使一种液体高度分散在另一种液体中，这是一个表面面积增大的过程。由

$$dG(T,p,\text{表}) = \sigma dA_s + A_s d\sigma$$

知：$T$、$p$ 一定，$\sigma$ 不变，此时 $dA_s$ 增大，必然使 $dG$ 增大，因而环境要对系统做非体积功

$$\Delta G(\text{表}) = W_r' = \sigma\Delta A_s$$

这是一个非自发过程。分散的结果使系统变为不稳定状态。此时，系统倾向于自发地变为低能量状态，即稳定状态。其可能的途径有二：降低 $\sigma$ 或减小 $A_s$。因 $T$、$p$ 不变，故界面张力不变。故只有减小 $A_s$，使 $dG<0$。

综上所述可以证明，若无稳定剂存在，两种不混溶的纯液体不可能形成稳定的乳状液。

# 第九章 电解质溶液

## 基本原理及公式

**1. 电解质及其分类**

**电解质**是指溶于溶剂或熔化时能形成带相反电荷的离子，从而具有导电能力的物质。电解质在溶剂(如 $H_2O$)中解离成正、负离子的现象叫**电离**。根据电解质电离度的大小，电解质分为**强电解质**和**弱电解质**，强电解质在溶液中几乎全部解离成正、负离子。弱电解质的分子在溶液中部分地解离为正、负离子，在一定条件下，正、负离子与未解离的电解质分子间存在**电离平衡**。

**2. 离子的平均活度和平均活度因子**

(1) 电解质和离子的化学势和活度

$$\left.\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\ominus + RT\ln a_B\\ \mu_+ &= \mu_+^\ominus + RT\ln a_+\\ \mu_- &= \mu_-^\ominus + RT\ln a_-\end{aligned}\right\}$$

式中，$\mu_B$、$\mu_+$、$\mu_-$、$\mu_B^\ominus$、$\mu_+^\ominus$、$\mu_-^\ominus$、$a_B$、$a_+$、$a_-$ 分别为电解质B及其在溶剂中解离成正、负离子的化学势、标准化学势和活度。

定义
$$\mu_B^\ominus \overset{\text{def}}{=\!=} \nu_+\mu_+^\ominus + \nu_-\mu_-^\ominus$$

又由
$$\mu_B = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$$

则
$$a_B = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}$$

式中，$\nu_+$、$\nu_-$ 分别为正、负离子的化学计量数。

正、负离子的活度因子定义为：

$$\gamma_+ \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{a_+}{b_+/b^\ominus} \qquad \gamma_- \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{a_-}{b_-/b^\ominus}$$

式中，$b_+$、$b_-$ 分别为正、负离子的质量摩尔浓度

$b^\ominus = 1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$为标准质量摩尔浓度

(2) 离子的平均活度和平均活度因子

$a_+$、$a_-$ 和 $\gamma_+$、$\gamma_-$ 无法由实验单独测出，而只能测出它们的平均值，因此引入

离子平均活度和平均活度因子的概念。

$$\left.\begin{aligned} a_{\pm} &\xlongequal{\text{def}} (a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \\ \gamma_{\pm} &\xlongequal{\text{def}} (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} \end{aligned}\right\}$$

式中，$\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$

$a_{\pm}$、$\gamma_{\pm}$ 分别叫做离子平均活度和离子平均活度因子。

$a_{\pm}$、$a_{B}$ 与 $\nu_{\pm}$、$b$ 之间的关系为

$$a_{\pm} = a_{B}^{1/\nu} = \gamma_{\pm} (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} b/b^{\ominus}$$

### 3. 德拜-休克尔极限定律

(1) 离子强度

离子强度定义为

$$I \xlongequal{\text{def}} \frac{1}{2} \sum b_{B} z_{B}^{2}$$

式中，$b_{B}$、$z_{B}$ 分别为离子 B 的质量摩尔浓度和价数。

(2) 德拜-休克尔极限定律

德拜-休克尔推出计算 $\gamma_{\pm}$ 的理论公式为

$$-\ln \gamma_{\pm} = C |z_{+} z_{-}| I^{1/2}$$

若以 $H_2O$ 为溶剂，25℃时，$C = 1.171\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$

### 4. 电导及电导率和摩尔电导率

(1) 电导及电导率

均匀导体在均匀电场中的电导 $G$ 与导体截面积 $A$ 成正比，与其长度 $l$ 成反比，即

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

式中，$\kappa$ 称为电导率，其单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$。电导率 $\kappa$ 是电阻率 $\rho$ 的倒数。

(2) 摩尔电导率

摩尔电导率定义为

$$\Lambda_{m} \xlongequal{\text{def}} \frac{\kappa}{c}$$

式中，$c$ 为电解质溶液的物质的量浓度。

在表示电解质的摩尔电导率时，应标明物质的基本单元。例如在一定条件下 $\Lambda_{m}(K_2SO_4) = 0.024\ 85\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$，$\Lambda_{m}\left(\frac{1}{2}K_2SO_4\right) = 0.012\ 43\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$。显

然 $\Lambda_m(K_2SO_4)=2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}K_2SO_4\right)$。

**5. 电导率及摩尔电导率与浓度的关系**

图9-1是一些电解质水溶液的电导率(18 ℃时)与电解质的物质的量浓度的关系曲线。无论是强电解质，还是弱电解质，它们的共同点是：电导率随电解质的物质的量浓度的增大而增大，经过极大值后则随物质的量浓度的增大而减小。

图9-2是某些电解质水溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m$ 与电解质的物质的量浓度平方根 $\sqrt{c}$ 的关系。强电解质和弱电解质的摩尔电导率都随电解质的浓度减小而增大，在溶液很稀时，强电解质的 $\Lambda_m$ 与电解质的浓度的平方根 $\sqrt{c}$ 成直线关系，将直线外推至 $c=0$ 时所得截距为**电解质的无限稀薄的摩尔电导率**，用 $\Lambda_m^\infty$ 表示。弱电解质在溶液很稀时，$\Lambda_m$ 随电解质的物质的量浓度减小急剧增加，因此对于弱电解质不能用外推法求 $\Lambda_m^\infty$。

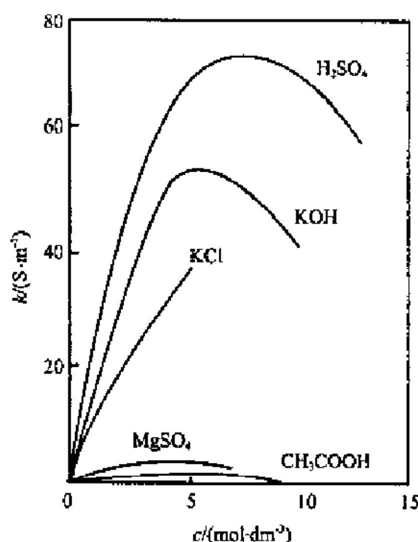



图9-1 电导率与物质的量浓度的关系

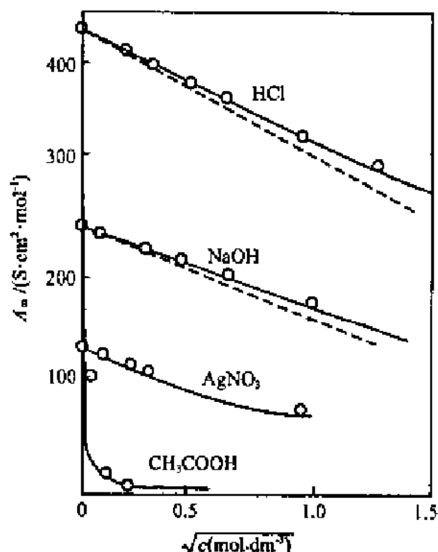



图9-2 某些电解质的水溶液的摩尔电导率与其物质的量浓度的平方根的关系

**6. 离子独立运动定律**

无论是强电解质还是弱电解质溶液，在无限稀薄时，离子间的相互作用可以忽略不计，离子彼此独立运动，互不影响。每种离子的摩尔电导率不受其他离子的影响，它们对电解质的摩尔电导率都有独立的贡献。因而无限稀薄时电解质溶液摩尔电导率为正、负离子无限稀薄摩尔电导率之和。即

$$\Lambda_m^\infty=\nu_+\Lambda_{m,+}^\infty+\nu_-\Lambda_{m,-}^\infty$$

上式称为**柯尔劳许(Kohlrausch)离子独立运动定律**。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 离子平均活度及平均活度因子的定义;离子平均活度与电解质的活度的关系及与电解质质量摩尔浓度的关系,当已知离子平均活度因子及电解质的质量摩尔浓度后,计算离子平均活度。

(2) 离子强度的定义及其计算。

(3) 摩尔电导率的定义、单位及其计算(对摩尔电导率注意指明物质单元)。

(4) 离子独立运动定律及其应用。

**【考试热点】**

(1) 1-1或2-2、1-2或2-1、1-3或3-1型电解质水溶液离子平均活度的计算。

(2) 单一电解质或混合电解质水溶液离子强度的计算。

(3) 电导率随电解质溶液的物质的量浓度变化而变化的规律。

(4) 用 KCl 溶液(已知其电导率)标定电导池常数,进而利用该电导池,测定所求电解质溶液的电导率。

(5) 摩尔电导率的计算。计算中要注明电解质物质的基本单元。

(6) 应用已知电解质的无限稀薄摩尔电导率计算所求电解质的无限稀薄摩尔电导率。

(7) 正、负离子的离子迁移数之和等于1。

## 典型例题

**例1** 质量摩尔浓度为0.017 $mol \cdot kg^{-1}$的氯化镁水溶液中,$Mg^{2+}$和 $Cl^-$离子的活度因子分别为0.43和0.84,试求:

(1) $Mg^{2+}$和 $Cl^-$离子的活度;

(2) 离子平均活度因子 $\gamma_\pm$。

[**题解**] $MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

(1) $a(Mg^{2+}) = \gamma_+ b(Mg^{2+})/b^\ominus = 7.3\times10^{-3}$

$a(Cl^-) = \gamma_- b(Cl^-)/b^\ominus = 0.029$

(2) $\gamma_\pm = (\gamma_+ \times \gamma_-^2)^{1/3} = 0.672$

[**导引**] 通过该题的计算,理解离子活度及离子平均活度因子的定义。

**例2** 在质量摩尔浓度为0.017 $mol \cdot kg^{-1}$的氯化钡水溶液中,$Ba^{2+}$、$Cl^-$离子的活度因子分别为0.43和0.84。试求 $BaCl_2$的活度及其离子平均活度。

[**题解**] $BaCl_2 \longrightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$

$a(BaCl_2) = a(Ba^{2+})a^2(Cl^-) = [\gamma_+ b(Ba^{2+})/b^\ominus][\gamma_- b(Cl^-)/b^\ominus]^2 =$

$(0.43\times0.017)\times(0.84\times2\times0.017)^2=5.96\times10^{-6}$

$a_\pm = \sqrt[3]{a_B} = 1.82\times10^{-2}$

［导引］ 通过该题理解离子活度、电解质活度、离子平均活度三者之间的关系；同时应注意离子的质量摩尔浓度与电解质质量摩尔浓度的关系。

例3 已知0.1 mol·kg⁻¹HCl溶液的离子平均活度因子 $\gamma_\pm = 0.795$，试计算此溶液中 HCl 的离子平均活度及活度。

［题解］ $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

$a_\pm = \gamma_\pm b/b^\ominus = 0.795\times0.1 = 0.0795$

$a_B = a_\pm^2 = 6.32\times10^{-3}$

［导引］ 首先写出电解质解离的反应式，确定电解质的价型。本题为1-1型电解质，故可直接用公式 $a_\pm = \gamma_\pm b/b^\ominus$。

例4 25 ℃时，质量摩尔浓度 $b = 0.20\ mol\cdot kg^{-1}$的 $K_4Fe(CN)_6$水溶液正、负离子的平均活度因子 $\gamma_\pm = 0.099$，试求此水溶液中正负离子的平均活度 $a_\pm$ 及 $K_4Fe(CN)_6$的电解质活度 $a_B$。

［题解］ $K_4Fe(CN)_6 \longrightarrow 4K^+ + Fe(CN)_6^{-4}$

$a_\pm = \gamma_\pm (\nu_+^{\nu_+}\cdot\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} b/b^\ominus = 0.099\times(4^4\times1)^{1/5}\times0.20 = 0.06$

$a_B = a_\pm^\nu = a_\pm^5 = 0.06^5 = 7.77\times10^{-7}$

［导引］ 本题 $\nu_+ = 4$，$\nu_- = 1$，由 $a_\pm$、$\gamma_\pm$、$b$ 之间的关系通式可得出

$$a_\pm = \gamma_\pm 4^{4/5} b/b^\ominus, a_B = a_\pm^5$$

例5 计算电解质混合溶液（0.025 mol·kg⁻¹ NaCl 与0.025 mol·kg⁻¹ $LaCl_3$）的离子强度。

［题解］ $I = \frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2 =$

$\frac{1}{2}(0.025\times3^2+4\times0.025\times1^2+0.025\times1^2)\ mol\cdot kg^{-1} =$

$0.175\ mol\cdot kg^{-1}$

［导引］ 离子强度的计算是本章基本内容之一，也是考研试题的考试热点之一。

例6 利用德拜-休克尔极限公式，计算2.50×10⁻³ mol·kg⁻¹ $YCl_3$溶液的 $\gamma_\pm$。

［题解］ $I = \frac{1}{2}(2.5\times10^{-3}\times3^2+3\times2.5\times10^{-3}\times1^2) =$

$0.015\ mol\cdot kg^{-1}\quad -\ln\gamma_\pm = C|z_+ z_-|\sqrt{I} =$

$1.171\ \mathrm{mol^{-1/2}\cdot kg^{1/2}}\times|3\times(-1)|\sqrt{0.015\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}$

$\gamma_{\pm}=0.650$

［导引］ 了解应用德拜-休克尔极限公式计算电解质溶液的 $\gamma_{\pm}$。

例7 利用德拜-休克尔极限公式，计算298 K 时，含有0.002 mol·kg⁻¹ NaCl 和0.001 mol·kg⁻¹ $La(NO_3)_3$的水溶液中 $Na^+$和 $La^{3+}$的活度因子。

［题解］ $I=\frac{1}{2}\sum_{B}b_{B}z_{B}^{2}=$

$(1/2)\times(0.002\times1^2+0.002\times1^2+3\times0.001\times1^2+0.001\times3^2)=0.008\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

由 $-\ln\gamma_{\pm}=C|z_{+}z_{-}|\sqrt{I}$

则 $-\ln\gamma(Na^{+})=1.171\ \mathrm{mol^{-1/2}\cdot kg^{1/2}}\times|1\times(-1)|\sqrt{0.008\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}$

$\gamma(Na^{+})=0.90$

$-\ln\gamma(La^{3+})=1.171\ \mathrm{mol^{-1/2}\cdot kg^{1/2}}\times|3\times(-1)|\sqrt{0.008\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}$

$\gamma(La^{3+})=0.314$

［导引］ 本题是德拜-休克尔极限公式近似应用于计算 $\gamma_{-}$ 及 $\gamma_{+}$，并注意离子强度应为混合溶液的总离子强度。

例8 试表述离子氛模型的要点。

［题解］ 离子氛模型的要点概括如下：

(i) 可以任意选定电解质溶液中的正或负离子作为中心离子；

(ii) 中心离子周围按统计规律球形对称的分布着其他正负离子群(离子氛)；

(iii) 离子氛的电性与中心离子的电性相反，而电量相等；且离开中心离子越远，异性电荷密度越小；

(iv) 中心离子及组成离子氛的离子不是静止不变的，而是不断运动和变换的，每个中心离子又是另外一个中心离子周围的离子氛的一员；

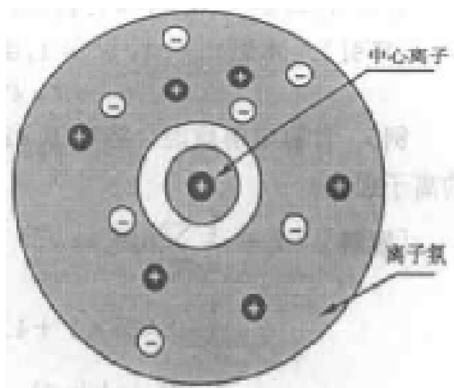



图9-3 离子氛示意图
(中心离子为正离子)

(v) 溶液中众多正负离子间的静电相互作用可以归结为每个中心离子所带的电荷与包围它的离子氛的净电荷之间静电相互作用。

图9-3为离子氛示意图。

例9 25 ℃时，在某电导池中充以0.01 mol·dm⁻³的 KCl 水溶液，测得其电

阻为112.3 Ω,若改充以同样浓度的溶液 X,测得其电阻为2 184 Ω,计算:

(1) 电导池常数 $K(l/A)$;

(2) 溶液 X 的电导率;

(3) 溶液 X 的摩尔电导率(水的电导率可以忽略不计)。

(已知:25 ℃时0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ KCl 水溶液的电导率=0.141 14 $S\cdot m^{-1}$。)

[题解] (1) 电导池常数 $K(l/A)=\kappa R=0.141\ 14\ S\times m^{-1}\times 112.3\ \Omega=15.85\ m^{-1}$

(2) 溶液 X 的电导率 $\kappa=\dfrac{K(l/A)}{R}=\dfrac{15.82\ m^{-1}}{21.84\Omega}=7.257\times 10^{-3}\ S\cdot m^{-1}$

(3) 溶液 X 的摩尔电导率 $\Lambda_m=\dfrac{\kappa}{c}=\dfrac{7.257\times 10^{-3}\ S\cdot m^{-1}}{0.01\times 10^3\ mol\cdot m^{-3}}=7.257\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

[导引] 电导率($\kappa$)、摩尔电导率($\Lambda_m$)是本章的重要基本概念,也是考研试题的考试热点之一。

**例10** 把0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ KCl 水溶液置于电导池中,在25 ℃测得其电阻为24.36 Ω。已知该水溶液的电导率为1.164 $S\cdot m^{-1}$,而纯水的电导率为$7.5\times 10^{-6}$ $S\cdot m^{-1}$,若在上述电导池中改装入0.01 $mol\cdot dm^{-3}$的 HAc,在25 ℃时测得电阻为1 982 Ω,试计算0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ HAc 的水溶液在25 ℃时的摩尔电导率 $\Lambda_m$。

[题解] $\kappa(KCl)=\kappa(溶液)-\kappa(H_2O)=$

$$1.164\ S\cdot m^{-1}-7.5\times 10^{-6}\ S\cdot m^{-1}=1.164\ S\cdot m^{-1}$$

$K(l/A)=\kappa(KCl)\,R(KCl)$

$K(l/A)=\kappa(HAc)\,R(HAc)$

$$\kappa(HAc)=\frac{R(KCl)}{R(HAc)}\kappa(KCl)=\frac{24.36\ \Omega}{1\ 982\ \Omega}\times 1.164\ S\cdot m^{-1}=0.014\ 3\ S\cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m(HAc)=\frac{\kappa(HAc)}{c}=\frac{0.014\ 3\ S\cdot m^{-1}}{0.01\ mol\cdot dm^{-3}}=1.43\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

[导引] 电解质溶液的电导率应为溶质(电解质)和溶剂的电导率之和。由本题可以看出当电解质溶液的电导率远远大于纯水(溶剂)电导率时可忽略纯水(溶剂)的电导率,否则则不能忽略。

**例11** 在25 ℃时,已知 $Ba(OH)_2$、$BaCl_2$、$NH_4Cl$ 溶液无限稀薄摩尔电导率分别为$512.88\times 10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$、$277.99\times 10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$、$149.75\times 10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$,试计算25 ℃时 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的无限稀薄摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty$。

[题解]

$$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)+\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty[Ba(OH)_2]-\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(BaCl_2)=$$

$$\left(149.75+\frac{1}{2}\times 512.88-\frac{1}{2}\times 277.99\right)\times 10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=$$

$267.195\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

[导引] 本题是应用离子独立运动定律求算电解质溶液的无限稀薄摩尔电导率，是本章的重要考试热点之一。离子独立运动定律对强弱电解质都是适用的。

**例12** 某电导池先后充以 $0.001\ mol\cdot dm^{-3}$ HCl，$0.001\ mol\cdot dm^{-3}$ NaCl，$0.001\ mol\cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$三种溶液，分别测得电阻为468 Ω、1 580 Ω和1 650 Ω。已知 $NaNO_3$溶液的摩尔电导率为$121\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，如不考虑摩尔电导率随浓度的变化，试计算：

(1) $0.001\ mol\cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$溶液的电导率；

(2) 电导池常数；

(3) 此电导池充以$0.001\ mol\cdot dm^{-3}$ $HNO_3$溶液时的电阻 $R$ 及 $HNO_3$溶液的摩尔电导率。

[题解] (1) $\kappa(NaNO_3)=\Lambda_m(NaNO_3)\times c=121\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$

(2) $K(l/A)=\Lambda_m cR=121\times10^{-4}\times1.000\times1\ 650\ m^{-1}=19.965\ m^{-1}$

(3) $\kappa(HCl)=K(l/A)/R=(19.965/468)\ S\cdot m^{-1}=0.042\ 66\ S\cdot m^{-1}$

$\kappa(NaCl)=K(l/A)/R=(19.965/1\ 580)\ S\cdot m^{-1}=0.012\ 64\ S\cdot m^{-1}$

$\kappa(HNO_3)=\kappa(HCl)-\kappa(NaCl)+\kappa(NaNO_3)=$

$0.042\ 66\ S\cdot m^{-1}-0.012\ 64\ S\cdot m^{-1}+121\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}=$

$0.042\ 12\ S\cdot m^{-1}$

$R(HNO_3)=K(l/A)\times\frac{1}{\kappa(HNO_3)}=19.965\ m^{-1}/0.042\ 12\ S\cdot m^{-1}=474\ \Omega$

$\Lambda_m(HNO_3)=\kappa(HNO_3)/c=0.042\ 12\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

[导引] 本题除涉及到电导率的定义和 $\kappa$ 与 $\Lambda_m$ 及物质的量浓度 $c$ 的关系外，还涉及到由离子独立运动定律得到的推论，即：$\kappa(HNO_3)=\kappa(HCl)-\kappa(NaCl)+\kappa(NaNO_3)$。

**例13** 已知25 ℃，$PbSO_4$(s)的活度积 $K_{sp}^{\ominus}=1.60\times10^{-8}$。$\frac{1}{2}Pb^{2+}$和$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$无限稀薄摩尔电导率分别为$70\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$和$79.8\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。配制此溶液所用水的电导率为$1.60\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$。试计算25 ℃ $PbSO_4$饱和溶液的电导率。

[题解] $PbSO_4$水溶液无限稀薄的摩尔电导率：

$\Lambda_m^\infty(PbSO_4)=2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}Pb^{2+}\right)+2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)=$

$(2\times70+2\times79.8)\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=$

$299.6\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

当溶液浓度很低时，以浓度代替活度，则由

$K_{sp}^{\ominus}(PbSO_4)=c(Pb^{2+})c(SO_4^{2-})/(c^{\ominus})^2$ 求得 $PbSO_4$ 的溶解度：$c=c(Pb^{2+})=c(SO_4^{2-})=\sqrt{K_{sp}^{\ominus}}c^{\ominus}=1.26\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

则 $PbSO_4$的电导率：

$\kappa(PbSO_4)=\Lambda_m^{\infty}(PbSO_4)c=299.6\times10^{-4}\times1.26\times10^{-4}\times10^3\ S\cdot m^{-1}$

饱和溶液的电导率：

$$\kappa(溶液)=\kappa(PbSO_4)+\kappa(H_2O)=(37.9+1.6)\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}=39.5\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$$

［导引］ 本题是把离子独立运动定律、活度积、摩尔电导率等基本概念综合在一起的题目。首先搞清楚基本概念，然后理顺解题思路。

**例14** 体积为 $V$ 的0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液的电导率是2.21 $S\cdot m^{-1}$。加入体积为 $V$ 的0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ HCl 溶液后，电导率下降为0.56 $S\cdot m^{-1}$。再加入一份体积为 $V$ 的0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ HCl 溶液后，电导率增加到1.70 $S\cdot m^{-1}$。计算：

(1) NaOH 溶液的摩尔电导率；

(2) NaCl 溶液的摩尔电导率；

(3) HCl 溶液的摩尔电导率；

(4) $H_3^+O$ 和 $OH^-$离子的摩尔电导率之和。

［题解］ (1) $\Lambda_m(NaOH)=\dfrac{\kappa}{c}=221\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

(2) NaCl 的浓度为0.05 $mol\cdot dm^{-3}$，其电导率为

$$\Lambda_m(NaCl)=\frac{0.56}{0.05\times10^3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=112\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

(3) HCl 的浓度为(0.1/3) $mol\cdot dm^{-3}$，其电导率为

$$\frac{0.1/2}{0.1/3}=\frac{0.56}{\kappa}$$

$\kappa=\dfrac{2}{3}\times0.56\ S\cdot m^{-1}$ HCl 的浓度为0.1/(3 $mol\cdot dm^{-3}$)，其电导率为

$$\left(1.70-\frac{2}{3}\times0.56\right)\ S\times m^{-1}=1.33\ S\cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m(HCl)=\left[\frac{1.33}{\left(\frac{0.1}{3}\right)\times10^3}\right]\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=399\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

(4) $\Lambda_m(H_3^+O)+\Lambda_m(OH^-)=[(399-122+221)\times10^{-4}]\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=498\times10^{-4}\ S\cdot mol^{-1}$

［导引］ 本题要求正确理解 $\Lambda_m$ 与物质量浓度 $c$ 的关系，首先准确算出各自条件下的浓度 $c$，进而可求出相应的 $\Lambda_m$。

**例15** 电解质溶液的物质量浓度越大时，离子数应该越多，电导率应该增大，为什么在浓度增大到一定数值后，电导率反而减小，应该怎样理解？

［题解］ 电解质溶液电导率的大小与溶液中离子数目及离子自由运动能力有关，而这两个因素是相互制约的。电解质溶液浓度越大，体积离子数越多，电导率也就越大；然而随着体积离子数增多，其静电相互作用也就越强，因而离子自由运动能力越差，所以电导率反而下降。

## 真题剖析

**题1** （选自浙江大学1998年考研试题(乙)，编者对原题作了规范化处理）

25 ℃时 NaCl、NaOH、$NH_4Cl$ 溶液的无限稀薄摩尔电导率分别为0.012 65 $\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$、0.024 87 $\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$、0.014 99 $\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，试求 $NH_3\cdot H_2O$ 的摩尔电导率 。

［题解］

$$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\Lambda_m^\infty(NaOH)+\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)-\Lambda_m^\infty(NaCl)=$$
$$(0.024\ 87+0.014\ 99-0.012\ 65)\ \Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}=$$
$$0.027\ 21\ \Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

［剖析］ 这是一道离子独立运动定律应用的典型考题，也是常考的知识点。

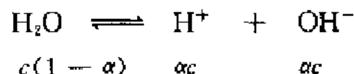
**题2** （选自天津大学2000年考研试题）在常压和298 K 时 $\Lambda_m^\infty(H^+)=349.8\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(OH^-)=198.0\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。高纯水的电导率 $\kappa(H_2O)=5.50\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}$，水的体积质量 $\rho_水=997.09\ kg\cdot m^{-3}$，求此时纯水的解离度 $\alpha$ 和离子积 $K_w^\ominus$。

［题解］ 25 ℃时，水的物质的量浓度

$$c=\rho/M=\frac{997.09\ kg\cdot m^{-3}}{18.01\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}}=55.347\times10^3\ mol\cdot m^{-3}$$

纯水的摩尔电导率 $\Lambda_m=\kappa/c=\dfrac{5.50\times10^{-6}\ S\cdot m^{-1}}{55.347\times10^3\ mol\cdot m^{-3}}=$
$$9.937\ 3\times10^{-11}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

水是一种弱电解质，只有极少量的水分子发生如下电离：



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$c(1-\alpha)\qquad \alpha c \qquad \alpha c$$

25 ℃时水的无限稀薄摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)=$$
$$(349.8+198.0)\times10^4\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=547.8\times10^4\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

25 ℃纯水的电离度：

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}=\frac{9.937\,3\times10^{-11}}{547.8\times10^{-4}}=1.814\times10^{-9}$$

选用 $c^{\ominus}=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，纯水的活度 $a(H_2O)=1$

纯水中 $H^+$ 和 $OH^-$ 的平均活度因子：

$$\gamma_{\pm}=1, a(H^+)=a(OH^-)=\gamma_{\pm}\,\alpha\frac{b}{b^{\ominus}}=\alpha\frac{c}{c^{\ominus}}$$

水的离子积：

$$K_w^{\infty}=K_w^{\ominus}=(\alpha c/c^{\ominus})^2=(1.184\times10^{-9}\times55.347)^2=1.008\times10^{-14}$$

［剖析］ 本题考查了摩尔电导率的定义、离子独立运动定律、解离度以及解离度与摩尔电导率、无限稀薄摩尔电导率的关系。从本题可以看出，不仅要掌握这些知识点，而且还要会灵活应用它们。

**题3** （选自大连理工大学1999年考研试题）

已知25 ℃时 $\Lambda_m^{\infty}(NaAc)=91.0\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，$\Lambda_m^{\infty}(HCl)=426.2\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，$\Lambda_m^{\infty}(NaCl)=126.5\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，则 $\Lambda_m^{\infty}(HAc)=$______ $\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$.

**［题解］**

$$\begin{aligned}\Lambda_m^{\infty}(HAc)=\;&\Lambda_m^{\infty}(NaAc)+\Lambda_m^{\infty}(HCl)-\Lambda_m^{\infty}(NaCl)=\\&91.0\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}+426.2\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}-\\&126.5\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=\\&390.7\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

［剖析］ 同题1

## 综合练习题

**一、是非题**

**下列各题中叙述是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：**

1. 设 $ZnCl_2$ 水溶液的质量摩尔浓度为 $b$，离子平均活度因子为 $\gamma_{\pm}$，则其离子平均活度 $a_{\pm}=\sqrt[3]{4}\,\gamma_{\pm}\,b/b^{\ominus}$。（　　）

2. 298 K 时，相同溶质 B 的质量摩尔浓度（均为0.01 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$）的 KCl、$CaCl_2$ 和 $LaCl_3$ 三种电解质水溶液，离子平均活度因子最大的是 $LaCl_3$。（　　）

3. 0.005 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 的 $BaCl_2$ 水溶液，其离子强度 $I=0.03\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$。（　　）

4. $AlCl_3$ 水溶液的质量摩尔浓度若为 $b$，则其离子强度 $I$ 等于 $6b$。（　　）

5. 对于一切强电解质溶液 $-\ln\gamma_{\pm}=C|z_+z_-|I^{1/2}$ 均能使用。（　　）

6. 电解质溶液与非电解质溶液的重要区别是电解质溶液中含有由电解质离解成的正负离子。（　　）

7. 电解质溶液可以不偏离理想稀溶液所遵从的热力学规律。(　　)

8. 离子迁移数 $t_{+}+t_{-}<1$。(　　)

9. 离子独立运动定律只适用于无限稀薄的强电解质溶液。(　　)

10. 无限稀薄时，HCl、KCl 和 NaCl 三种溶液在相同温度、相同浓度、相同单位电场强度下，三种溶液中 $Cl^{-}$ 的迁移数相同。(　　)

11. 在一定的温度和较小的浓度情况下，增大弱电解溶液的浓度，则该弱电解质的电导率增加，摩尔电导率减小。(　　)

12. 用 $\Lambda_m$ 对 $\sqrt{c}$ 作图外推的方法，可以求得 HAc 的无限稀薄摩尔电导率。(　　)

13. (**选自大连理工大学1999年考研试题**) 在一定温度下稀薄电解质溶液，摩尔电导率增大，而电导率的变化不一定增大。(　　)

**二、选择题**

**选择正确答案的编号，填在各题之后的括号内：**

1. 电解质分为强电解质和弱电解质，在于(　　)。

(A) 电解质为离子晶体和非离子晶体　(B) 全解离和非全解离

(C) 溶剂为水和非水　(D) 离子间作用强和弱

2. 若下列电解质溶液溶质 B 的质量摩尔浓度都为0.01 $mol\cdot kg^{-1}$，则离子平均活度因子最小的是(　　)。

(A) $ZnSO_4$　(B) $CaCl_2$　(C) KCl

3. 溶质 B 的质量摩尔浓度为 $b$，离子平均活度因子为 $\gamma_{\pm}$ 的 $MgSO_4$ 溶液的活度 $a_B$ 为(　　)。

(A) $\gamma_{\pm}^{2}(b/b^{\ominus})^{2}$　(B) $2\gamma_{\pm}^{2}(b/b^{\ominus})^{2}$

(C) $4\gamma_{\pm}^{3}(b/b^{\ominus})^{3}$　(D) $8\gamma_{\pm}^{4}(b/b^{\ominus})^{4}$

4. 在 25 ℃时，0.002 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液的离子平均活度因子(系数)$(\gamma_{\pm})_1$ 与0.002 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 $CaSO_4$ 溶液的离子平均活度因子 $(\gamma_{\pm})_2$ 的关系是(　　)。

(A) $(\gamma_{\pm})_1>(\gamma_{\pm})_2$　(B) $(\gamma_{\pm})_1<(\gamma_{\pm})_2$

(C) $(\gamma_{\pm})_1=(\gamma_{\pm})_2$　(D) $(\gamma_{\pm})_1$ 与 $(\gamma_{\pm})_2$ 无法比较

5. 0.001 $mol\cdot kg^{-1}$ $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液的离子强度($mol\cdot kg^{-1}$)为(　　)。

(A) $6.0\times10^{-3}$　(B) $5.0\times10^{-3}$　(C) $4.5\times10^{-3}$　(D) $3.0\times10^{-3}$

6. 电解质的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}<1$，主要原因是(　　)。

(A) 正、负离子间的作用力大　(B) 溶质与溶剂间的作用力大

(C) 离子的溶剂化作用力大　(D) 溶剂分子间的作用力大

7. 下列电解质溶液离子平均活度因子最大的是(　　)。

(A) 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ KCl　　　(B) 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ $CaCl_2$

(C) 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ $LaCl_3$　　　(D) 0.001 $mol \cdot kg^{-1}$ KCl

8. 电解质 B 在溶液中的离子平均活度因子为 $\gamma_\pm$，对于 $\gamma_\pm$ 大小的下列判断哪个正确(　　)。

(A) $\gamma_\pm \leqslant 1$　　　(B) $\gamma_\pm \geqslant 1$

(C) (A)、(B)都有可能　　　(D) $\gamma_\pm$ 恒小于1

9. 电解质溶液的离子强度与其浓度的关系为(　　)。

(A) 浓度增大，离子强度增强　　　(B) 浓度增大，离子强度变弱

(C) 浓度不影响离子强度　　　(D) 随浓度变化，离子强度变化无规律

10. 关于离子平均活度因子 $\gamma_\pm$ 与电解质溶液溶质 B 的质量摩尔浓度 $b$ 间的关系，下列讲法中正确的是(　　)。

(A) $b$ 增大，$\gamma_\pm$ 增大

(B) $b$ 增大，$\gamma_\pm$ 减小

(C) 先 $b$ 增大，$\gamma_\pm$ 增大；后 $b$ 增大，$\gamma_\pm$ 减小

(D) 先 $b$ 增大，$\gamma_\pm$ 减小；后 $b$ 增大，$\gamma_\pm$ 增大

11. 在稀溶液范围内，离子平均活度因子与电解质溶液的离子强度的关系，正确的的论述是(　　)。

(A) 离子强度增大，平均活度因子变大

(B) 离子强度增大，平均活度因子变小

(C) 离子强度不影响平均活度因子的数值

(D) 随离子强度发生变化，平均活度因子变化无规律

12. 无限稀薄的 KCl 溶液中，$Cl^-$ 离子的迁移数为0.505，该溶液中 $K^+$ 离子的迁移数为(　　)。

(A) 0.505　　(B) 0.495　　(C) 67.5　　(D) 64.3

13. 通常，应用摩尔电导率这一概念时，就 $MgCl_2$ 溶液而言，正确的表述是(　　)。

(A) $\Lambda_m(MgCl_2) = 2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}MgCl_2\right)$

(B) $2\Lambda_m(MgCl_2) = \Lambda_m\left(\frac{1}{2}MgCl_2\right)$

(C) $\Lambda_m(MgCl_2) = \Lambda_m\left(\frac{1}{2}MgCl_2\right)$

14. 科尔劳许离子独立运动定律适合于(　　)。

(A) 任意浓度的强电解质溶液　(B) 任意浓度的弱电解质溶液

(C) 无限稀薄的强或弱电解质溶液

15. 在25 ℃无限稀薄的水溶液中，离子摩尔电导率最大的是(　　)。

(A) $La^{3+}$　　(B) $Mg^{2+}$　　(C) $NH_4^+$　　(D) $H^+$

16. $CaCl_2$的无限稀薄摩尔电导率与其离子的无限稀薄摩尔电导率的关系为(　　)。

(A) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2)=\Lambda_m^\infty(Ca^{2+})+\Lambda_m^\infty(Cl^-)$

(B) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2)=\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(Ca^{2+})+\Lambda_m^\infty(Cl^-)$

(C) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2)=\Lambda_m^\infty(Ca^{2+})+2\Lambda_m^\infty(Cl^-)$

17. 关于电导率，下述讲法中正确的是(　　)。

(A) 电解质溶液的电导率是两极板为单位面积，其距离为单位长度时溶液的电导

(B) 电解质溶液的电导率是单位浓度的电解质溶液的电导

(C) 电解质溶液的电导率相当于摩尔电导的倒数

18. 电解质溶液的电导率随浓度变化的规律为(　　)。

(A) 随浓度增大而单调地增大　(B) 随浓度增大而单调地减小

(C) 随浓度增大而先增大后减小(D) 随浓度增大而先减小后增大

**三、填空题**

**在以下各小题的"______"处填上答案：**

1. 等量的0.05 mol·kg⁻¹的$LaCl_3$水溶液及0.05 mol·kg⁻¹的NaCl水溶液混合后，溶液的离子强度 $I=$______。

2. 电解质的离子强度定义为 $I=$______，1 mol·kg⁻¹的$CaCl_2$水溶液的 $I=$______ mol·kg⁻¹。

3. 中心离子的电荷数______离子氛的电荷数。

4. 相同温度、相同浓度的NaCl、$MgCl_2$、$MgSO_4$的稀水溶液，其离子平均活度因子的大小是：$\gamma_\pm$(NaCl)______$\gamma_\pm$($MgCl_2$)______$\gamma_\pm$($MgSO_4$)(选填"<"，"="，">")。

5. 25 ℃时，1 mol·kg⁻¹的$BaCl_2$水溶液的 $\gamma_\pm=0.399$，则 $a_\pm=$______。

6. $K_2SO_4$水溶液质量摩尔浓度 $b=0.01$ mol·kg⁻¹，$\gamma_\pm=0.71$，则 $a_\pm=$______。

7. 在稀溶液范围内，由于质点间的作用力性质不同，同浓度的非电解质溶液中溶质的活度______电解质溶液中溶质的活度。(选填"大于"，"小于"，"等于")

8. 25 ℃时，AgCl饱和水溶液的电导率为$3.41\times10^{-4}$ S·m⁻¹，所用水的电导率为$1.60\times10^{-4}$ S·m⁻¹，则AgCl的电导率为______。

9. (**选自大连理工大学1998年考研试题**) 当等体积的0.4 mol·kg⁻¹的水溶液

与0.3 $mol\cdot kg^{-1}$的水溶液混合，混合溶液的离子强度 $I=$______。

四、计算题

1. 现有 $CaCl_2$溶液，向其中加入 KCl 和 $FeCl_3$后，$CaCl_2$、KCl、$FeCl_3$的质量摩尔浓度分别为0.02、0.01和0.03 $mol\cdot kg^{-1}$。试以德拜-休克尔公式（$C=1.171\ kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$）求25 ℃时 $CaCl_2$的离子平均活度因子和活度。

2. 25 ℃时，纯水的 pH=7.0，求在0.1 $mol\cdot kg^{-1}$ KCl 溶液中的 pH 值。已知德拜-休克尔极限公式中 $C=1.171\ kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$。

3. 已知浓度为0.001 $mol\cdot dm^{-3}$的 $Na_2SO_4$溶液的电导率为$2.6\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$，当该溶液饱和了 $CaSO_4$以后，电导率上升为0.07 $S\cdot m^{-1}$。又知道 $Na^+$和$\frac{1}{2}Ca^{2+}$的摩尔电导率分别为$5.0\times10^{-3}$和$6.0\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，求 $CaSO_4$的活度积？（设活度因子为1）。

4. 18 ℃时，0.02 $mol\cdot dm^{-3}$（$\frac{1}{2}CuSO_4$）溶液的摩尔电导率为$71.70\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，试求截面积为5 $cm^2$，高为20.00 cm 液柱的电阻。

5. 某电导池中充入$0.02\times10^{-3}\ mol\cdot m^{-3}$的 KCl 溶液，在25 ℃时测得电阻为250 Ω，如改充入$6\times10^{-8}\ mol\cdot m^{-3}$的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液，测得电阻为$10^5$ Ω。已知$0.02\times10^{-3}\ mol\cdot m^{-3}$ KCl 溶液的电导率为0.227 $S\cdot m^{-1}$。求$6\times10^{-8}\ mol\cdot m^{-3}$的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的摩尔电导率。

6. 已知25 ℃时，$\Lambda_m^\infty(AgNO_3)$、$\Lambda_m^\infty(MgBr_2)$、$\Lambda_m^\infty[Mg(NO_3)_2]$分别为$133.36\times10^{-4}$、$262.92\times10^{-4}$、$249.0\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。求 $\Lambda_m^\infty(AgBr)=$？

7. 已知25 ℃，水的离子积 $K_w^\ominus=1.008\times10^{-14}$。NaOH、HCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率分别为$248.11\times10^{-4}$、$426.16\times10^{-4}$、$126.45\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。求25 ℃时水的电导率。

五、回答题

1. 为什么很稀的电解质溶液还会对理想稀溶液的热力学规律发生偏离？

2. 有了离子活度和活度因子的定义不就行了吗？为什么还要定义离子平均活度和平均活度因子？

3. 离子独立定律只适用于弱电解质溶液，而不适用于强电解质溶液，对吗？

## 综合练习题答案

一、是非题

1. √　2. ×　3. √　4. √　5. ×　6. √　7. ×　8. √
9. ×　10. ×　11. √　12. ×　13. √

二、选择题

| 1. B | 2. A | 3. A | 4. B | 5. A | 6. A |
|---|---|---|---|---|---|
| 7. D | 8. C | 9. A | 10. D | 11. B | 12. B |
| 13. A | 14. C | 15. D | 16. C | 17. A | 18. C |

三、填空题

1. 0.175 $mol\cdot kg^{-1}$　　2. $\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2$　3　　3. 等于

4. >　>　　5. 0.633　　6. 0.011 27

7. 大于　　8. $1.81\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$　　9. 0.65 $mol\cdot kg^{-1}$

四、计算题

1. 解

$$I=\left[\frac{1}{2}\times0.02\times2^2+\frac{1}{2}\times0.01\times1^2+\frac{1}{2}\times0.03\times3^2+\frac{1}{2}(2\times0.02+0.01+3\times0.03)\times1^2\right]mol\cdot kg^{-1}=0.25\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$\ln\gamma_\pm(CaCl_2)=-1.171|2\times1|\sqrt{0.25}$$

$$\gamma_\pm(CaCl_2)=0.309\ 7$$

$$b_\pm(CaCl_2)=[(1\times0.02)(2\times0.02+0.01+3\times0.03)^2]^{1/3}\ mol\cdot kg^{-1}=0.073\ 2\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$a_\pm(CaCl_2)=0.073\ 2\times0.309\ 7=0.022\ 67$$

2. 解

$$I=\left[\frac{1}{2}\times0.1\times1^2+\frac{1}{2}\times0.1\times1^2\right]mol\cdot kg^{-1}=0.1\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$\lg\gamma(H^+)=-1.171|1\times1|\sqrt{0.1}$$

$$\gamma(H^+)=0.690$$

$$pH=-\lg(0.69\times10^{-7})=7.16$$

3. 解

$$\kappa(CaSO_4)=(0.07-0.026)\ S\cdot m^{-1}=0.044\ S\cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m(Na_2SO_4)=\frac{\kappa}{c}=\frac{2.6\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}}{0.001\times10^3\ mol\cdot m^{-3}}=0.026\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m(SO_4^{2-})=\Lambda_m(Na_2SO_4)-\Lambda_m(Na^+)=(0.026-2\times5.0\times10^{-3})\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=0.016\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m(CaSO_4)=\Lambda_m(SO_4^{2-})+\Lambda_m(Ca^{2+})=(0.016+2\times6.0\times10^{-3})\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=0.028\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$c(CaSO_4)=\frac{\kappa(CaSO_4)}{\Lambda_m(CaSO_4)}=\frac{0.044\ S\cdot m^{-1}}{0.028\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=1.57\ mol\cdot m^{-3}$$

$$K_{sp}^\ominus=a(Ca^{2+})\,a(SO_4^{2-})=\frac{1.571\ mol\cdot m^{-3}}{1.0\times10^3\ mol\cdot m^{-3}}\times\frac{(1.571+1.0)\ mol\cdot m^{-3}}{1.0\times10^3\ mol\cdot m^{-3}}=4.04\times10^{-6}$$

4.解

$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

$\kappa = (71.70 \times 10^{-4} \times 0.02 \times 10^3)\ S \cdot m^{-1} = 0.1434\ S \cdot m^{-1}$

$\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$

$R = \frac{l}{\kappa \cdot A} = \left[20.00 \times \frac{1}{100}/(0.1434 \times 5 \times 10^{-4})\right]\ \Omega = 2789.4\ \Omega$

5.解

$\kappa_2 = \frac{R_1}{R_2}\kappa_1 = \left(\frac{250}{10^5} \times 0.277\right)\ S \cdot m^{-1} = 69.3 \times 10^{-5}\ S \cdot m^{-1}$

$\Lambda_m(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{\kappa_2}{c_2} = \frac{69.3 \times 10^{-5}\ S \cdot m^{-1}}{6 \times 10^{-8}\ mol \cdot m^{-3}} = 1.155 \times 10^4\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

6.解

$\Lambda_m^\infty(AgBr) = \Lambda_m^\infty(AgNO_3) + \frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(MgBr_2) - \frac{1}{2}\Lambda_m^\infty[Mg(NO_3)_2] =$

$\left(133.36 + \frac{1}{2} \times 262.92 - \frac{1}{2} \times 249.0\right) \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} =$

$140.32 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

7.解

25 ℃，纯水中发生解离的那一部分浓度 $c$ 为

$c = c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{K_w c^\ominus} =$

$(1.008 \times 10^{-14})^{1/2}\ mol \cdot dm^{-3} = 1.004 \times 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$

$\Lambda_m^\infty(H_2O) = \Lambda_m^\infty(H^+) + \Lambda_m^\infty(OH^-) =$

$\Lambda_m^\infty(HCl) + \Lambda_m^\infty(KOH) - \Lambda_m^\infty(KCl) =$

$(426.16 + 271.52 - 149.86) \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} =$

$547.82 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\kappa = \Lambda_m c = \Lambda_m^\infty(H_2O)\,c =$

$547.82 \times 10^{-4} \times (1.004 \times 10^{-7}) \times 10^3\ S \cdot m^{-1} = 5.500 \times 10^{-6}\ S \cdot m^{-1}$

五、问答题

1.答　电解质溶液中离子间静电相互作用力是远程力，所以即使很稀的电解质溶液，其离子间相互作用力仍然很强，故必然引起其与理想稀溶液热力规律的偏差。

2.答　因为不可能制备出只含正离子或负离子的电解质溶液，即电解质溶液中正、负离子总是共同存在的，因此实验上不可能单独测定正离子或负离子的活度和活度因子，而只能测定它们的平均值，即离子平均活度和平均活度因子（都是几何平均）。

3.答　不对。

# 第十章　电化学系统的热力学及动力学

## 基本原理及公式

**1. 电化学系统及相间电势差**

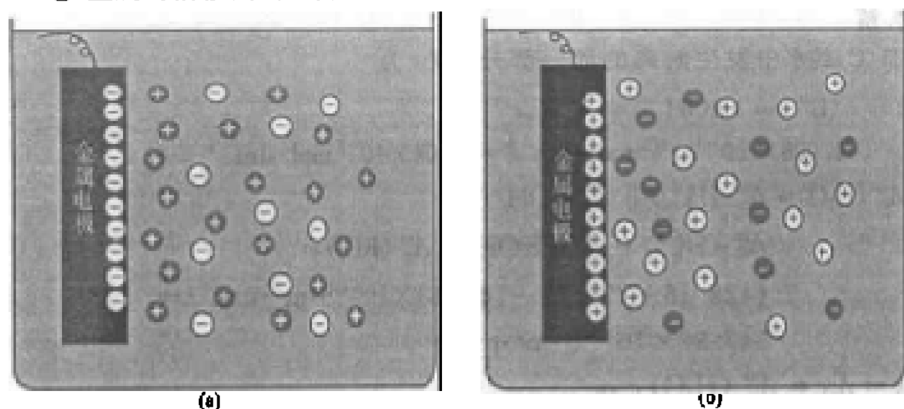
(1) 电化学系统的定义

在两相或数相间存在电势差的系统叫电化学系统。

(2) 相间的电势差

若 α、β 两相相互接触，两相各处的电势分别用 $\phi^{\alpha}$、$\phi^{\beta}$ (叫 α、β 相的内电势)表示，则两相的电势差 $\Delta\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta}$。电化学系统常见的相间电势差有：

① 金属与溶液间的电势差(见图10-1)




(a)　　(b)

图10-1　金属-溶液的相间电势差

② 金属接触电势(见图10-2)

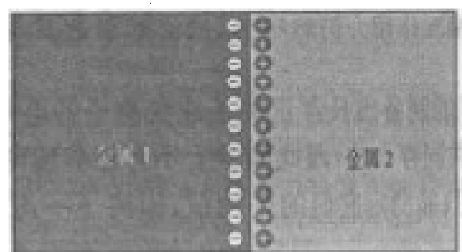



图10-2　金属 金属的相间接触电势

③ 液体接界电势(见图10-3)

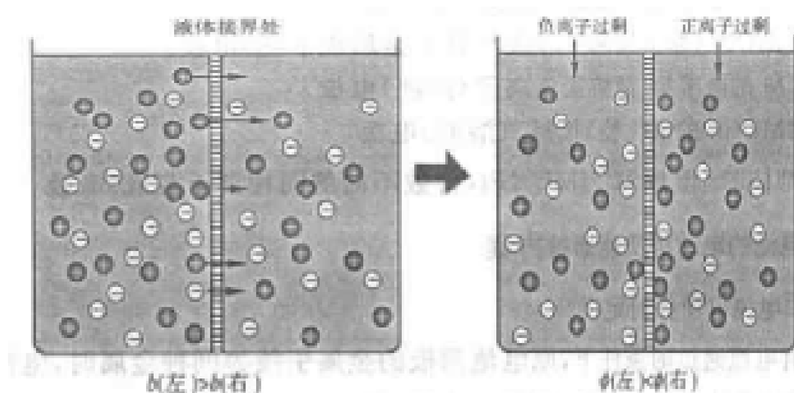



图10-3　液体接界电势的产生

**2. 电池及电极的类型**

(1) 原电池及电解池

电池是原电池及电解池等的通称。原电池是把化学能转变为电能的装置(见图10-4);而电解池是把电能转化为化学能的装置(见图10-5)。

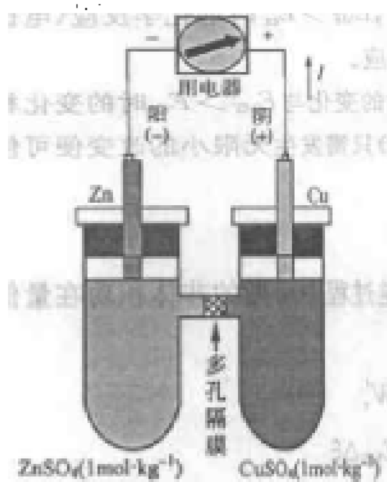



图10-4　铜锌原电池示意图

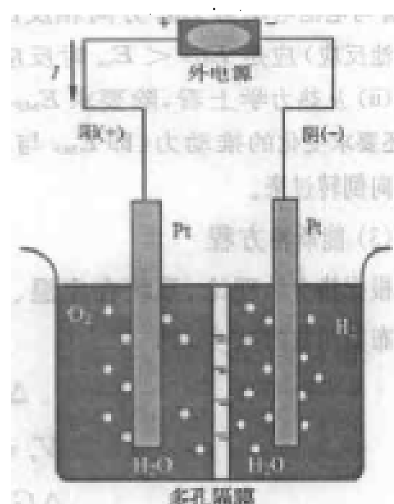



图10-5　水的电解池示意图

电池是由两个电极组成的,在两个电极上分别进行氧化、还原反应,称为电极反应,两个电极反应的总结果为电池反应。电化学中规定,发生氧化反应的电极称为阳极;发生还原反应的电极称为阴极(见图10-4及图10-5)。又根据作为电源中的电极电势的高低,规定电势高的电极称为正极,电势低的电极称为负极,电流总是由电源的正极出发流向电源的负极(见图10-4及图10-5)。

(2) 电极的类型

① $M^{z+}|M$(金属离子溶液与其金属成平衡)电极。

② $Pt|X_2|X^{z-}$(非金属离子溶液与其非金属成平衡)电极。

③ M|M 的微溶盐|微溶盐负离子(溶液)电极

④ M|MO(M 的氧化物)|$OH^-$(溶液)电极

⑤ $M^{z+}|M^{z+'}|Pt$ 或 $M^{z-}|M^{z-'}|Pt$(价数不同的同种离子溶液)电极

**3. 原电池的电动势及能斯特方程**

(1) 原电池电动势的定义

在没有电流通过的条件下,原电池两极的金属引线为同种金属时,电池两端的电势差称为原电池的电动势,用 $E_{MF}$ 表示,即

$$E_{MF} \xlongequal{\text{def}} [\phi(M_{右}) - \phi(M_{左})]_{I\to 0}$$

(2) 可逆电池

满足以下两个条件的电池叫可逆电池:

(i) 从化学上看,电极及电池的化学反应本身必须是可逆的。即在外加电动势 $E_{ex}$ 与电池电动势 $E_{MF}$ 方向相反的情况下,$E_{MF} > E_{ex}$ 时的化学反应(电极反应及电池反应)应是 $E_{MF} < E_{ex}$ 时反应的逆反应。

(ii) 从热力学上看,除要求 $E_{MF} < E_{ex}$ 时的变化与 $E_{MF} > E_{ex}$ 时的变化相反之外,还要求变化的推动力(即 $E_{MF}$ 与 $E_{ex}$ 之差)只需发生无限小的改变便可使变化的方向倒转过来。

(3) 能斯特方程

根据热力学理论,系统在定温、定压可逆过程中所做的非体积功在量值上等于吉布斯函数的减少,即

$$\Delta G_{T,p} = W'_r$$

而

$$W'_r = -zFE_{MF}\Delta\xi$$

则

$$\Delta_r G_m = -zFE_{MF}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE_{MF}^{\ominus}$$

式中,$E_{MF}^{\ominus}$ 为电池的标准电动势,它等于电池反应中各物质均处于标准状态 ($a_B = 1$) 且无液体接界时电池的电动势。

由以上二式及范特荷夫定温方程式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\prod_B (a_B)^{\nu_B}$$

得
$$E_{MF}=E_{MF}^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{B}(a_B)^{\nu_B}$$
该式称为电池反应的能斯特方程。它表示一定温度下可逆电池的电动势与参与电池反应的各物质的活度间关系，定义 $J_a \stackrel{\text{def}}{=\!=} \prod_{B}(a_B)^{\nu_B}$，

则
$$E_{MF}=E_{MF}^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln J_a$$

又 $E(\text{电极,还原})=E^{\ominus}(\text{电极,还原})-\frac{RT}{zF}\ln J_a$(电极还原反应)

该式称为电极反应的能斯特方程。

而
$$E_{MF}=E(\text{右极,还原})-E(\text{左极,还原})$$
$$E_{MF}^{\ominus}=E^{\ominus}(\text{右极,还原})-E^{\ominus}(\text{左极,还原})$$
由标准平衡常数的定义式
$$K^{\ominus}(T)=\exp\left[-\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/RT\right]$$
得
$$\ln K^{\ominus}=\frac{zFE_{MF}^{\ominus}}{RT}$$

**4. 电动势测定的应用**

由实验测得电池的电动势 $E_{MF}$ 可用它计算以下等问题：

(i) 计算电池反应的有关热力学函数变化值，如 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ 等和 $Q_r$；
$$\Delta_r G_m=-zFE_{MF};\quad \Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE_{MF}^{\ominus};\quad \Delta_r S_m=zF\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p$$
式中，$\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p$ 称为电池电动势的温度系数。
$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m$$
$$Q_r=T\Delta_r S_m$$

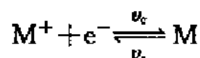
(ii) 由 $E^{\ominus}$ 可计算电池反应的标准平衡常数、电离常数、微溶盐的活度积、水的离子积等。

(iii) 由 $E_{MF}$ 的测定可计算电解质的离子平均活度及平均活度因子、pH 值等。

**5. 电化学反应速率及交换电流密度**

(1) 阴极过程和阳极过程

若在电极上进行如下的电极反应(见图10-6)：



$$M^{+}+e^{-}\underset{v_a}{\overset{v_c}{\rightleftharpoons}}M$$

正反应叫**阴极过程或阴极反应**；逆反应叫**阳极过程或阳极反应**。

(2) 电化学反应速率与电流密度

对于电极反应，其反应速率定义如下

$$v \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{1}{A_s}\frac{d\xi}{dt}$$

为方便电化学反应速率的测定，可用电流密度 $j$（单位电极截面通过的电流，其单位为 $A \cdot m^{-2}$）的大小表示，它与 $v$ 的关系为

$$j = zFv$$

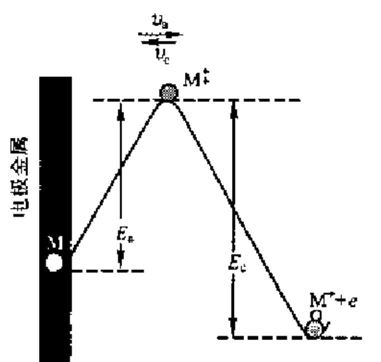


图10-6 电极上进行的阴极与阳极过程

对阴极和阳极过程的速率则分别为

$$\left.\begin{aligned} j_c &= zFv_c \\ j_a &= zFv_a \end{aligned}\right\}$$

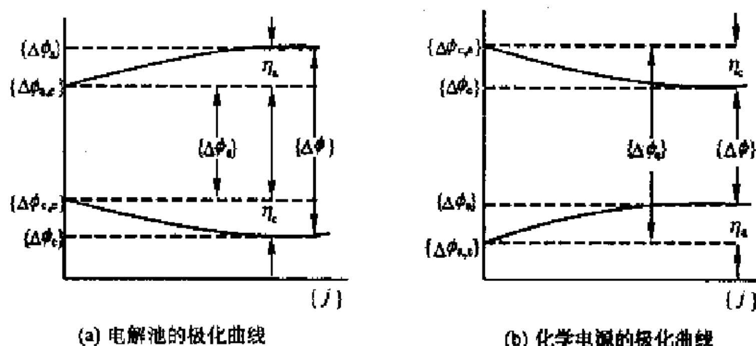
在电池的阴极上 $j_c > j_a$，$j = j_c - j_a$，在阳极上 $j_a > j_c$，$j = j_a - j_c$，当电极达到平衡时 $j_c = j_a = j_0$，则 $j_0$ 叫**交换电流密度**。

**6. 极化与超电势**

(1) 极化的定义及极化曲线

当电化学系统中有电流通过时，两个电极上的实际电极电势 $\Delta\phi_c$、$\Delta\phi_a$ 偏离其平衡电极势 $\Delta\phi_{c,e}$、$\Delta\phi_{a,e}$ 的现象叫极化。

实际电极电势 $\Delta\phi$ 偏离平衡电极电势 $\Delta\phi_e$ 的趋势可由实验测定的极化曲线来显示，如图10-7。



(a) 电解池的极化曲线　　(b) 化学电源的极化曲线

图10-7 极化曲线示意图

(2) 超电势

我们把电池有电流通过时的实际电极电势偏离平衡电极电势的程度用超电势来表示，把超电势定义为

$$\left.\begin{aligned}\eta_a &\stackrel{\text{def}}{=\!=} \Delta\phi_a - \Delta\phi_{a,e}\\ \eta_c &\stackrel{\text{def}}{=\!=} \Delta\phi_c - \Delta\phi_{c,e}\end{aligned}\right\}$$

式中，$\eta_a$、$\eta_c$ 分别为阳极超电势和阴极超电势。因为 $\Delta\phi_a > \Delta\phi_{a,e}$，$\Delta\phi_c > \Delta\phi_{c,e}$，所以所定义的 $\eta_a$ 是正值，$\eta_c$ 是负值。

**7. 法拉第定律**

通电于电解质溶液时，在电极上发生的反应进度 $\Delta\xi$ 与电量 $Q$ 成正比，与反应的电荷数 $z_B$ 成反比，即

$$\Delta\xi = \frac{Q}{z_B F}$$

式中，$F$ 为法拉第常量。

## 考试重点及热点

**【考试重点】**

(1) 书写各类电极反应及由其组成的电池反应。

(2) 应用 Nernst 方程计算电池的电动势 $E_{MF}$，电极电势 $E$，电解质溶液的离子平均活度因子、平均活度，电解质溶液 pH 值，电化学反应的热力学函数(变) $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 以及电池反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}(T)$。

(3) 根据电解反应中，还原电极电势的高低(考虑超电势的存在)判断电解过程中阴极析出物质(金属或氢气)的顺序。

**【考试热点】**

(1) 书写各类电极的电极反应及由其组成的电池反应(尤其注意在酸性或碱性溶液中、氢电极及氧电极电极反应的写法)。

(2) 判断电池(原电池、化学电源及电解池)的正、负极或阴、阳极。

(3) 盐桥的作用。

(4) 标准氢电极的定义。

(5) 标准电极电势 $E^{\ominus}$ 与电极反应的标准摩尔吉布斯函数[变]$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的关系。

(6) 氢电极及醌氢醌电极的电极电势与溶液的 pH 值的关系。

(7) 由电池的标准电动势 $E_{MF}^{\ominus}$ 求电池反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

(8) 同一化学反应在电池中进行 $Q_r = T\Delta_r S$，不在电池中、定压下进行 $Q_p = \Delta_r H$，比较二者的差别。

(9) 什么叫极化?

(10) 比较电解池及化学电源的极化曲线。

(11) 超电势的定义及应用。

(12) 法拉第电解定律的应用。

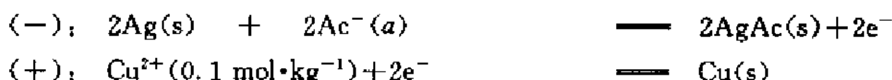
## 典型例题

**例1** 原电池 Ag(s)|AgAc(s)|Cu(Ac)$_2$($b$=0.1 mol·kg$^{-1}$)|Cu(s)的电动势 $E_{MF}$(298.15 K)=−0.372 V，$E_{MF}$(308.15 K)=−0.374 V。在290.15 K 到310.15 K 温度范围内，电动势的温度系数为常数(注 $Ac^-$为酸醋根)。

(1) 写出电池的电极反应式及电池反应式；

(2) 试计算该电池反应在298.15 K 时的 $\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r S_m$。

**[题解]** (1) 电极及电池反应：



(−)： $2Ag(s) + 2Ac^-(a) = 2AgAc(s) + 2e^-$

(+)： $Cu^{2+}(0.1\ mol\cdot kg^{-1}) + 2e^- = Cu(s)$



$2Ag(s) + Cu(Ac)_2(b=0.1\ mol\cdot kg^{-1}) = 2AgAc(s) + Cu(s)$

(2) $\Delta_r G_m = -zFE_{MF} = [-2\times 96\ 485\times(-0.372)]\ J\cdot mol^{-1} = 71.785\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{-0.372\times(-0.324)}{298.15-308.15}\right]\ V\cdot K^{-1} = -2.0\times 10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p = [-2\times 96\ 485\times(-2\times 10^{-4})]\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -38.594\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = [71\ 785 + 298.15\times(-38.594)]\ J\cdot mol^{-1} = 60.28\ kJ\cdot mol^{-1}$$

**[导引]** 通过原电池电动势 $E_{MF}$ 及其温度系数的测定，进而计算电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 是本章的基本内容之一，也是考研题的热点之一。计算时注意各函数变化值要与所写电池反应的计量方程相对应。

**例2** 有一原电池 Ag(s)|AgCl(s)|$Cl^-$($a$=1)‖$Cu^{2+}$($a$=0.01)|Cu(s)

(1) 写出上述原电池的反应式；

(2) 计算该原电池在25 ℃时的电动势 $E_{MF}$；

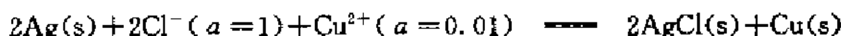
(3) 25 ℃时，原电池反应的吉布斯函数变($\Delta_r G_m$)和标准平衡常数 $K^\ominus$ 各为多少?

已知：$E^\ominus(Cu^{2+}|Cu) = 0.340\ 2\ V$，$E^\ominus(AgCl(s)|Ag(s)|Cl^-) = 0.222\ 3\ V$。

**[题解]** (1) 电池及电极反应：



$$2Ag(s) + 2Cl^-(a=1) \longrightarrow 2AgCl(s) + 2e^-$$
$$Cu^{2+}(a=0.01) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$



$$2Ag(s) + 2Cl^-(a=1) + Cu^{2+}(a=0.01) \longrightarrow 2AgCl(s) + Cu(s)$$

(2) $E_{MF} = \left[0.340\ 2 - 0.222\ 3 - \frac{0.059\ 16}{2} \lg \frac{1}{1^2 \times 0.01}\right] V = 0.058\ 75\ V$

(3) $\Delta_r G_m = -zFE_{MF} = [-2 \times 96\ 485 \times 0.058\ 75]\ J \cdot mol^{-1} =$

$-11.337\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE_{MF}^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$

$\ln K^{\ominus} = -zFE_{MF}^{\ominus}/RT = \frac{2 \times 96\ 485 \times (0.340\ 2 - 0.222\ 3)}{8.314 \times 298.15} = 9.178\ 2$

$K^{\ominus} = 9.68 \times 10^3$

[导引]　(i) 写出电池的电极反应和电池反应是该题求解首要步骤，它的正确与否将直接影响下一步的计算，因此必须熟练掌握各类电极及电池反应式的写法。

(ii) 能斯特方程是本章的重要内容之一，也是考研试题的热点之一，是必须熟练掌握的内容。

**例3**　有下列各电极，并设所有各离子的活度均等于1。



(1) $Fe^{2+}(a) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$, $E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe) = -0.440\ V$;



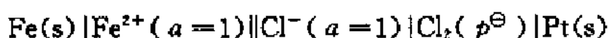
(2) $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(a)$, $E^{\ominus}(Cl^-|AgCl|Ag) = 0.222\ 3\ V$;



(3) $Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(a)$, $E^{\ominus}(Cl^-|Cl_2|Pt) = 1.358\ 3\ V$。

试将电极(1)与(3)，(2)与(3)组成电池，写出电池图式及电池反应式，并计算相应的电池电动势。

[题解]　电极(1)与(3)组成电池：



$Fe(s)|Fe^{2+}(a=1)\|Cl^-(a=1)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt(s)$



电池反应式：$Fe(s) + Cl_2(p^{\ominus}) \longrightarrow FeCl_2(a=1)$

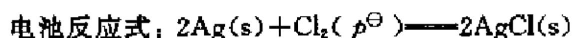
电动势：$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} = E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) - E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe) =$

$[1.358\ 3 - (-0.440)] = 1.798\ 3\ V$

电极(2)与(3)组成电池：



$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(a=1)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt(s)$



电池反应式：$2Ag(s) + Cl_2(p^{\ominus}) \longrightarrow 2AgCl(s)$

$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} = E^{\ominus}(Cl_2|Cl^-) - E^{\ominus}(Cl^-|AgCl|Ag) =$

$[1.358\ 3 - 0.222\ 3]\ V = 1.136\ V$

[导引]　$E_{MF} = E$(右，还原)$- E$(左，还原)是本章重要公式之一，是有关原电池电动势计算的基本出发点，必须正确理解、熟练掌握、灵活运用。是考研试

题热点之一。

**例4** 298.15 K 下，电池：Pt(s) | $H_2$(g, $p^\ominus$) | HCl[$b$(HCl) = 0.08 mol·kg$^{-1}$, $\gamma_\pm$ = 0.809] | $Hg_2Cl_2$(s) | Hg(l)的标准电动势 $E^\ominus_{MF}$ = 0.268 0 V，计算电池电动势及甘汞电极的标准电极电势 $E^\ominus$($Cl^-$ | $Hg_2Cl_2$ | Hg)。

**[题解]** 电极及电池反应：

负极：$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(a) + 2e^-$

正极：$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a)$

电池反应：$H_2(g) + Hg_2Cl_2(s) = 2HCl(aq) + 2Hg(l)$

$$E_{MF} = E^\ominus_{MF} - \frac{0.059\ 16}{2}\mathrm{V}\lg\left(\frac{a^2(\mathrm{HCl})\cdot a^2[\mathrm{Hg(l)}]}{p(\mathrm{H_2})/p^\ominus}\right) = [0.268 - 0.059\ 16\lg a(\mathrm{HCl})]\ \mathrm{V}$$

$$a(\mathrm{HCl}) = a_\pm = (b_\pm \cdot \gamma_\pm / b^\ominus)^2 = (0.08 \times 0.809)^2 = 4.188\ 7 \times 10^{-3}$$

$$E_{MF} = 0.408\ 7\ \mathrm{V}$$

$$E^\ominus_{MF} = E^\ominus(\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2}|\mathrm{Hg}) - E^\ominus(\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2}|\mathrm{Pt}) = E^\ominus(\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2}|\mathrm{Hg})$$

$$E^\ominus(\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2}|\mathrm{Hg}) = E^\ominus_{MF} = 0.268\ \mathrm{V}$$

**[导引]** 解本题的几个关键点是：

(i) 正确写出电极反应及电池反应式；(ii) 列出电池反应的能斯特方程；(iii) 知道 $p(H_2)/p^\ominus = p^\ominus(H_2)/p^\ominus = 1$, $a$[Hg(l)]=1；(iv) HCl 为1-1型电解质，$a(\mathrm{HCl}) = a_\pm^2 = (\gamma_\pm b/b^\ominus)^2$；(v) 应用 $E^\ominus_{MF} = E^\ominus$(右，还原) − $E^\ominus$(左，还原)；(vi) $E^\ominus$[$H^+$($a$=1) | $H_2$($p^\ominus$)]=0。

**例5** 原电池 Pt | $H_2$($p^\ominus$) | $H_2SO_4$($b$ = 0.01 mol·kg$^{-1}$) | $O_2$($p^\ominus$) | Pt 在 298.15 K 时的 $E_{MF}$ = 1.229 V，液态水的 $\Delta_f H^\ominus_m$(298 K) = −285.84 kJ·mol$^{-1}$，求该电池电动势的温度系数及273.15 K 时的电动势（设在此温度范围内 $\Delta_r H_m$ 为常数）。

**[题解]** 电池反应：$H_2(p^\ominus) + (1/2)O_2(p^\ominus) = H_2O(l)$

(1) $\Delta_r G_m = (-2 \times 96\ 485 \times 1.229)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -237\ 160\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H^\ominus_m(\mathrm{H_2O, l}) = -285\ 840\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = \left[\frac{-285\ 840 - (-237\ 160)}{298.15}\right]\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} = -163.273\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_T = \frac{\Delta_r S_m}{zF} = \left(\frac{-163.273}{2 \times 96\ 485}\right)\mathrm{V \cdot K^{-1}} = -8.46 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

$$\frac{E_{MF}(273.15\ \mathrm{K}) - E_{MF}(298.15\ \mathrm{K})}{(273.15 - 298.15)\ \mathrm{K}} = -8.46 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

$E_{MF}(273.15\ K)=E_{MF}(298.15\ K)-8.46\times10^{-4}(273.15-298.15)\ V=$

$1.250\ V$

［导引］　解本题的关键所在是：应该注意到该电池反应实质是：$H_2O(l)$在标准状态下的生成反应，故有 $\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)$

**例6**　写出以下电池的电极反应及电池反应式，并计算电动势 $E_{MF}$ 及 $\Delta_r G_m$、$K^{\ominus}$；并判断电池反应能否自发进行？$Pb(s)|Pb(NO_3)_2[a(Pb^{2+})=1]\|AgNO_3[a(Ag^+)=1]|Ag(s)$（已知：$E^{\ominus}(Pb^{2+}|Pb)=-0.1265\ V$，$E^{\ominus}(Ag^+|Ag)=0.7994\ V$。）

**［题解］**



负极：　$Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+}[a(Pb^{2+})=1]+2e^-$

正极：　$2Ag^+[a(Ag^+)=1]+2e^- \longrightarrow 2Ag(s)$



电池反应：$2Ag^+[a(Ag^+)=1]+Pb(s) = 2Ag(s)+Pb^{2+}[a(Pb^{2+})=1]$

$$E_{MF}=E_{MF}^{\ominus}-\frac{0.05916}{2}\lg\frac{a(Pb^{2+})}{a(Ag^+)}=E_{MF}^{\ominus}=E_+^{\ominus}-E_-^{\ominus}=$$

$(0.7994+0.1265)\ V=0.9259\ V$

$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE_{MF}^{\ominus}=$

$-2\times96485\times0.9259\ J\cdot mol^{-1}=-178.67\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$E^{\ominus}=\left(\frac{0.05916}{2}\lg K^{\ominus}\right)V=0.9259\ V$$

$K^{\ominus}=2.0\times10^{31}$因 $E_{MF}>0$，所以电池反应能自发进行。

［导引］　利用电池电动势 $E_{MF}$ 的测定，判断反应的自发方向，是电池电动势测定的重要应用之一，也是考研试题热点之一。

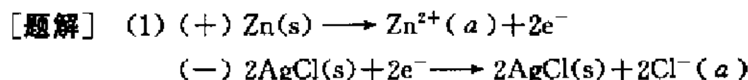
**例7**　电池 $Zn(s)|ZnCl_2(b=0.555\ mol\cdot kg^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$，测得25 ℃时电动势 $E_{MF}=1.015\ V$。已知：$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.763\ V$，$E^{\ominus}(Cl^-|AgCl|Ag)=0.2223\ V$。

(1) 写出电极及电池反应（得失电子数为2）；

(2) 求上述反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$；

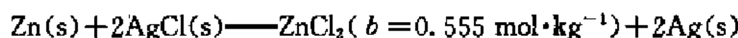
(3) 求 $ZnCl_2$溶液的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$。

**［题解］**　(1)



$(+)\ Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a)+2e^-$

$(-)\ 2AgCl(s)+2e^- \longrightarrow 2AgCl(s)+2Cl^-(a)$



$Zn(s)+2AgCl(s) = ZnCl_2(b=0.555\ mol\cdot kg^{-1})+2Ag(s)$

$$(2)\ \lg K^{\ominus}=\frac{zFE_{MF}^{\ominus}}{2.303RT}=\frac{2\times[0.2223-(-0.763)]}{0.05916}=33.3153$$

$K^{\ominus}=2.067\times10^{33}$

(3) $E_{MF}=E_{MF}^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln a(ZnCl_2)=E_{MF}^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\left[4\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3\gamma_{\pm}^3\right]=$

$$E_{MF}^{\ominus}-\frac{0.059\ 16}{2}\text{V}\left\{\lg\left[4\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3\right]+3\lg\gamma_{\pm}\right\}=$$

$$E_{MF}^{\ominus}-0.029\ 58\ \text{V}\left\{\lg\left[4\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3\right]+3\lg\gamma_{\pm}\right\}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-\frac{1}{3}\lg\left[4\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3\right]+\frac{E_{MF}^{\ominus}-E_{MF}}{3\times0.029\ 58}=$$

$$-\frac{1}{3}\lg[4\times(0.555)^3]+\frac{0.985\ 3-1.015}{3\times0.029\ 58}=-0.28$$

$\gamma_{\pm}=0.525\ 2$

［导引］ 应用电池电动势 $E_{MF}$ 的测定求取电解质的离子平均活度 $\gamma_{\pm}$ 是电池电动势测定的重要应用之一，也是本章重点内容。本题的关键是掌握电解质的活度与离子平均活度因子及质量摩尔浓度的关系，即 $a(ZnCl_2)=4\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3\gamma_{\pm}^3$。

例8 在25 ℃时，将0.1 $mol\cdot dm^{-3}$甘汞电极与醌氢醌电极组成电池：

(1) 若测得电池电动势为零，则被测溶液的 pH=？

(2) 当被测溶液的 pH 大于何值时，醌氢醌电极为负极？

(3) 当被测溶液的 pH 小于何值时，醌氢醌电极为正极？

已知25 ℃时，0.1 $mol\cdot dm^{-3}$甘汞电极的电极电动势 $E$(甘汞)=0.333 7 V，$E^{\ominus}$($H^+$，醌氢醌|Pt)=0.699 5 V。

［题解］ 组成的电池图式为：


$Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|KCl(b=0.1\ mol\cdot dm^{-3})\|H^+(pH=?)|Q\cdot H_2Q|Pt$

$E$($H^+$，醌氢醌|Pt)=0.699 5 V−0.059 16 V pH

$E_{MF}=E$($H^+$|醌氢醌|Pt)$-E$(甘汞)=

$$(0.699\ 5-0.059\ 16\ \text{pH}-0.333\ 7)\ \text{V}=(0.366-0.059\ 16\ \text{pH})\ \text{V}$$

(1) 当 $E=0$ V 时，(0.366−0.059 16 pH) V=0

$$\text{pH}=\frac{0.366}{0.059\ 16}=6.2$$

(2) 当 $E<0$时，醌氢醌电极为负极，即

(0.366−0.059 16 pH) V<0

$\text{pH}>\frac{0.366}{0.059\ 16}$，即 pH>6.2

(3) 当 $E>0$时，醌氢醌电极为正极，此时 pH<6.2

［导引］ (i) 利用电池电动势 $E_{MF}$ 的测定检测电解质溶液的 pH 值，是电池电动势测定的重要应用之一，也是考研试题的热点之一。

(ii) 本题解题关键之一是要掌握醌氢醌电极与电解质溶液 pH 值的关系，即

$E$ ($H^+$|醌氢醌|Pt)=0.699 5 V−0.059 16 V pH；关键之二是应用 $E_{MF}$ = $E$(右，还原) − $E$(左，还原) = $E$ ($H^+$|醌氢醌|Pt)− $E$ (甘汞)求出 pH。

**例9** 25 ℃时，电池 Pt(s)|$H_2$($p^\ominus$)|HCl($b$=0.1 mol·kg$^{-1}$)|AgCl(s)|Ag(s)的电动势为0.352 2 V，

(1) 求反应 $H_2(g, p^\ominus)+2AgCl(s)=2Ag(s)+2H^++2Cl^-$，在25 ℃的标准平衡常数。(已知0.1 mol·kg$^{-1}$ HCl 的 $\gamma_\pm$ =0.798)；

(2) 求上述电池反应的 $\Delta_r G_m$；

(3) 求金属银在1 mol·kg$^{-1}$ HCl 溶液中产生 $H_2$的平衡压力。(已知 $E^\ominus$[Ag(s)|AgCl(s)|Cl$^-$]=0.222 3 V，25 ℃时1 mol·kg$^{-1}$ HCl 的 $\gamma_\pm$ =0.809)。

**[题解]** (1) $E^\ominus_{MF}=0.222\ 3\ \text{V}-0=0.222\ 3\ \text{V}$

$$\ln K^\ominus = zE^\ominus_{MF}F/RT=\frac{2\times 96\ 485\times 0.222\ 3}{8.314\times 298.15}=17.306$$

$K^\ominus=3.28\times 10^7$

(2) $\Delta_r G_m = -zE_{MF}F =$

$$-2\times 96\ 500\ \text{C·mol}^{-1}\times 0.352\ 2\ \text{V}=-68.98\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

(3) $K^\ominus=\{[a(H^+)]^2[a(Cl^-)]^2\}/[p(H_2)/p^\ominus]=$

$$\left(\frac{b_\pm}{b^\ominus}\gamma_\pm\right)^4/[p(H_2)/p^\ominus]$$

即 $3.28\times 10^7=(1\times 0.809)^4/[p(H_2)/p^\ominus]$

$p(H_2)=1.31\times 10^{-6}$ kPa

**[导引]** 本题(3)的关键是掌握 $K^\ominus$ 的表达式，即 $K^\ominus=\{[a(H^+)]^2[a(Cl^-)]^2\}/[p(H_2)/p^\ominus]$

**例10** 298 K 时，用铂做两极，电解1 mol·kg$^{-1}$ NaOH 溶液。

(1) 两极产物是什么？写出电极反应；

(2) 电解理论分解电压是多少？(已知298 K 时，$E^\ominus$ ($OH^-$|$O_2$|Pt)=0.401 V。)

**[题解]** (1) 阴极(−)：$2H^++2e^-\longrightarrow H_2$ (产物 $H_2$)

阳极(+)：$2OH^-\longrightarrow (1/2)O_2+H_2O(l)+2e^-$ (产物 $O_2$)

(2) 理论分解电压即为由产物 $H_2$和 $O_2$组成的原电池的反电动势，即：



Pt|$H_2$(100 kPa)|NaOH($b$=1 mol·kg$^{-1}$)|$O_2$(100 kPa)| Pt(s)



电池反应：$H_2(100\ \text{kPa})+(1/2)O_2(100\ \text{kPa})$ ══ $H^+(a)+OH^-(a)$

$$E_{MF}=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln[a(H^+)a(OH^-)]=$$

$$[0.401-0.059\ 16\ \text{V}\lg 10^{-14}]\ \text{V}=1.229\ 2\ \text{V}$$

$\Delta\phi$(理论) $= E_{MF}=1.229\ 2$ V

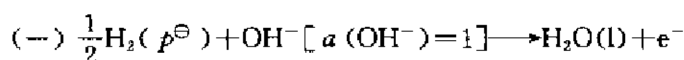
[导引] 本题解题关键是正确了解理论分解电压的概念，明了理论分解电压等于由电解产物组成的化学电池所产生的反电动势。

**例11** 在25 ℃，$p^{\ominus}$条件下，当电流密度$j=0.1\ \mathrm{A\cdot cm^{-2}}$时，氢和氧在Ag电极上的超电势分别为0.87和0.96 V。问在上述条件下电解NaOH[$a(\mathrm{OH^-})=1$]溶液需多大的外加电压?假定不考虑溶液及导线引起的电势降。已知$E^{\ominus}(\mathrm{OH^-}|\mathrm{H_2}|\mathrm{Pt})=-0.828$ V，$E^{\ominus}(\mathrm{OH^-}|\mathrm{O_2}|\mathrm{Pt})=0.401$ V。

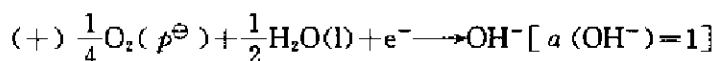
[题解] 相对应的原电池图式为



$\mathrm{Ag(s)}|\mathrm{H_2}(p^{\ominus})|\mathrm{NaOH}[a(\mathrm{OH^-})=1]|\mathrm{O_2}(p^{\ominus})|\mathrm{Ag(s)}$

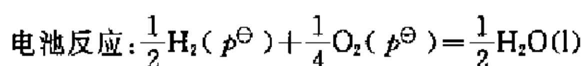


$(-)\ \frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^{\ominus})+\mathrm{OH^-}[a(\mathrm{OH^-})=1]\longrightarrow \mathrm{H_2O(l)}+\mathrm{e^-}$



$(+)\ \frac{1}{4}\mathrm{O_2}(p^{\ominus})+\frac{1}{2}\mathrm{H_2O(l)}+\mathrm{e^-}\longrightarrow \mathrm{OH^-}[a(\mathrm{OH^-})=1]$

---



电池反应：$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^{\ominus})+\frac{1}{4}\mathrm{O_2}(p^{\ominus})=\frac{1}{2}\mathrm{H_2O(l)}$

$E_{\mathrm{MF}}=E^{\ominus}(\mathrm{OH^-}|\mathrm{O_2}|\mathrm{Pt})-E^{\ominus}(\mathrm{OH^-}|\mathrm{H_2}|\mathrm{Pt})=$

$[0.401-(-0.828)]\ \mathrm{V}=1.229\ \mathrm{V}$

$\Delta\phi$(实际) $=\Delta\phi$(理论) $+\eta(\mathrm{O_2})+|\eta(\mathrm{H_2})|=(1.229+0.87+0.96)\ \mathrm{V}=$
3.059 V

[导引] 解本题需要明确实际分解电压的概念，即$\Delta\phi$(实际) $=\Delta\phi$(理论) $+\eta_a+|\eta_c|+IR$；还要注意在碱性溶液中氢及氧电极的电极反应的写法。

**例12** 在25 ℃，$p^{\ominus}$条件下，以Pt做阴极，石墨为阳极，电解含有$\mathrm{FeCl_2}$($b=0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$)和$\mathrm{CuCl_2}$($b=0.02\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$)的水溶液。若电解过程不搅拌溶液，并假设超电势均可忽略不计，问：

(1) 何种金属离子先析出?

(2) 第二种离子析出时，外加电压至少为多少?

已知$E^{\ominus}(\mathrm{Fe^{2+}}|\mathrm{Fe})=-0.440$ V，$E^{\ominus}(\mathrm{Cu^{2+}}|\mathrm{Cu})=0.3402$ V，$E^{\ominus}(\mathrm{H^+}|\mathrm{O_2}|\mathrm{Pt})=1.229$ V。

[题解] (1) $E(\mathrm{Fe^{2+}}|\mathrm{Fe})=\left(-0.44-\frac{0.05916}{2}\lg\frac{1}{0.01}\right)\ \mathrm{V}=$

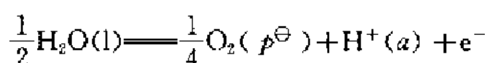
$(-0.44-0.0592)\mathrm{V}=-0.4992\ \mathrm{V}$

$E(\mathrm{Cu^{2+}}|\mathrm{Cu})=\left(0.3402-\frac{0.05916}{2}\lg\frac{1}{0.02}\right)\ \mathrm{V}=$

$(0.3402-0.0503)\ \mathrm{V}=0.2899$

由于$E(\mathrm{Cu^{2+}}|\mathrm{Cu})>E(\mathrm{Fe^{2+}}|\mathrm{Fe})$，所以Cu先析出。

(2) 当在阴极上析出第二种离子$\mathrm{Fe^{2+}}$时，在阳极上将有$\mathrm{O_2}$气析出，即



$$\frac{1}{2}H_2O(l)=\!=\!=\frac{1}{4}O_2(p^\ominus)+H^+(a)+e^-$$

$$E(\text{阳极})=E^\ominus(H^+|O_2|Pt)-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a(H^+)}=(1.229-0.059\ 16\ \text{pH})\ V=$$

$$(1.229-0.059\ 16\times 7)\ V=0.815\ V$$

所以至少需加的外加电压 $E_{ex}$：

$$\Delta\phi(\text{外})=E_+-E_-=E(\text{阳极})-E(\text{阴极})=$$

$$E(H^+|O_2|Pt)-E(Fe^{2+}|Fe)=$$

$$[0.815-(-0.499\ 2)]\ V=1.314\ 2\ V$$

[导引]　电解时，离子的析出顺序在不考虑超电势的情况下，主要决定于电极电势的大小，这是本章的重要基本概念，也是考研试题热点之一。

**例13**　在298.15 K、$p^\ominus$ 压力时，以用电解沉积法分离混合溶液中的 $Cd^{2+}$、$Zn^{2+}$，已知 $Cd^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的质量摩尔浓度均为0.1 mol·kg$^{-1}$（设活度因子均为1），$H_2(g)$ 在 Cd(s) 和 Zn(s) 上的超电势分别为0.48 V 和0.70 V，设电解质溶液的 pH 保持为7.0。试问：

(1) 阴极上首先析出何种金属？

(2) 第二种金属析出时，第一种析出的离子的残留浓度为多少？

已知 $E^\ominus(Zn^{2+}|Zn)=-0.763$ V，$E^\ominus(Cd^{2+}|Cd)=-0.403$ V。

[题解]　(1) $E(Cd^{2+}|Cd)=E^\ominus(Cd^{2+}|Cd)+\dfrac{RT}{2F}\ln a(Cd^{2+})=$

$$-0.403\ V+\frac{RT}{2F}\ln 0.1=-0.433\ V$$

$$E(Zn^{2+}|Zn)=E^\ominus(Zn^{2+}|Zn)+\frac{RT}{2F}\ln a(Zn^{2+})=$$

$$-0.763\ V+\frac{RT}{2F}\ln 0.1=-0.793\ V$$

电解质溶液为中性，故

$$E(H^+|H_2)=-0.025\ 96\ V\ \ln(1/10^{-7})=-0.414\ V$$

则其在 Cd 电极上析出电压为

$$E(\text{在 Cd 析出})=(-0.414-0.48)\ V=-0.894\ V$$

在 Zn 电极上析出电压为

$$E(\text{在 Zn 析出})=(-0.414-0.70)\ V=-1.414\ V$$

故阴极上首先析出 Cd。

(2) Zn(s)开始析出时：

$$E(Zn^{2+}|Zn)=E(Cd^{2+1/2}|Cd)=E^\ominus(Cd^{2+}|Cd)+\frac{RT}{2F}\ln a(Cd^{2+})$$

$$-0.793\ V=-0.403\ V+\frac{RT}{2F}\ln a(Cd^{2+})$$

得 $a(Cd^{2+})=6.5\times10^{-14}$

$b(Cd^{2+})=6.5\times10^{-14}\ mol\cdot kg^{-1}$

[导引] 解题时要考虑到因是水溶液，可能有 $H_2$析出，但 $H_2$在金属上均有较大的超电势，考虑超电势后，将 $H_2$的析出电势与金属离子析出电势比较，可以看出 $H_2$不会优先于金属离子析出。

**例14** 原电池和电解池有什么不同?

[题解] 原电池是把化学能转变为电能的装置。它利用 $\Delta G_{T,p}<0$ 的化学反应自发地进行，产生电能；而电解池是把化学能转化为电能的装置，它利用环境加给系统的电能促使 $\Delta G_{T,p}>0$ 的化学反应发生，从而制得化学产品(如电解水产生氢和氧)或进行其他化学工艺过程(如电镀)。

原电池的阳极为负极(氧化反应)，阴极为正极(还原反应)；而电解池的阳极为正极(氧化反应)，阴极为负极(还原反应)。

## 真题剖析

**题1** (选自厦门大学2000年考研试题，此题亦是浙江大学1999年考研试题(丙)，编者对原题进行了规范化处理) 由下述给定条件，写出电池反应并计算 HgO(s)在25 ℃时的分解压。

(i) 电池：$Pt|H_2(p^\ominus)|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$；$E^\ominus_{MF}=0.926\ 5\ V$。

(ii) 25 ℃，水的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^\ominus_m(H_2O,l)=-285.85\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(iii) 25 ℃时下列物质的标准摩尔熵值 $S^\ominus_m/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$见表10-1：

**表10-1**

| 物质 | $S^\ominus_m/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$ |
|---|---|
| HgO(s) | 73.22 |
| $O_2$(g) | 205.1 |
| $H_2O$(l) | 70.08 |
| Hg(l) | 77.4 |
| $H_2$(g) | 130.7 |

[题解] 负极反应：$H_2(g)+2OH^-(l)\longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极反应：$HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow Hg(l)+2OH^-(aq)$

---

电池反应：$HgO(s)+H_2(g)=\!=\!=Hg(l)+H_2O(l)$ (a)

水生成反应：$H_2(g)+(1/2)O_2(g)=\!=\!=H_2O(l)$ (b)

HgO 分解：$HgO(s)=\!=\!=Hg(l)+(1/2)O_2(g)$ (c)

对于电池反应(a)有

$\Delta_r G_{m,a}^{\ominus} = -zFE_{MF}^{\ominus} = -2\times 0.9265\ V\times 96\ 485\ C\cdot mol^{-1} =$

$-178.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

对于反应式(b)有

$\Delta_r S_{m,b}^{\ominus} = S_m^{\ominus}(H_2O,l) - S_m^{\ominus}(H_2,g) - (1/2)S_m^{\ominus}(O_2,g) =$

$(73.22-130.7-205.1/2)\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -160.03\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_{m,b}^{\ominus} = \Delta_r H_{m,b}^{\ominus} - T\Delta_r S_{m,b}^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l) - T\Delta_r S_{m,b}^{\ominus} =$

$[-285.85-298.15\times(-160.03\times 10^{-3})]\ kJ\cdot mol^{-1} =$

$-238.12\ kJ\cdot mol^{-1}$

HgO(s)分解反应(c)可看做由(a)－(b)所得，所以

$\Delta_r G_{m,c}^{\ominus} = \Delta_r G_{m,a}^{\ominus} - \Delta_r G_{m,b}^{\ominus} =$

$-178.8\ kJ\cdot mol^{-1} + 238.12\ kJ\cdot mol^{-1} = 59.34\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_{m,c}^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus} = -RT\ln [p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2}$

$59.34\times 10^3\ J\cdot mol^{-1} = -8.314\times 298.15\times \ln[p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2}$

$p(O_2) = 1.612\times 10^{-16}$

[剖析] 本题是一道综合性很强的试题，它把化学平衡的基本原理与电化学联系在一起，涉及到如下一些基本概念：(i) 由热力学数据计算固体化合物的分解压；(ii) 由给定的电池图式写出电极反应及电池反应，并结合水的生成反应得到上述两反应与 HgO 分解反应的关系，从而利用电池电动势数据及相关反应的热力学数据计算 HgO 的分解压。

**题2** (选自浙江大学1999年考研试题(乙)，编者对原题进行了规范化处理)

银-氯化银电极和甘汞电极组成电池，在25 ℃时电池电动势为0.045 5 V，电池反应的 $\Delta_r H_m = 1.07\times 10^4\ J\cdot mol^{-1}$。求：

(1) 电池电动势的温度系数 $(\partial E_{MF}/\partial T)_p$；

(2) 定温可逆放电过程的 $Q_r$。

[题解] 电池反应：$2Ag(s) + Hg_2Cl_2(s) = 2AgCl(s) + 2Hg(l)$

$\Delta_r G_m = -zFE_{MF} = -2\times 0.0455\ V\times 96\ 485\ C\cdot mol^{-1} =$

$-8.78\times 10^3\ J\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = \frac{1.07\times 10^4\ J\cdot mol^{-1} + 8.78\times 10^3\ J\cdot mol^{-1}}{298.15\ K} =$$

$65.4\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$(\partial E_{MF}/\partial T)_p = \Delta_r S_m/zF = 65.4\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}/(2\times 96\ 485\ C\cdot mol^{-1}) =$

$3.39\times 10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$

$Q_r = T\Delta_r S_m = 298\ K\times 65.4\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = 1.95\times 10^4\ J\cdot mol^{-1}$

[剖析] 本题先由电池电动势的定义计算反应的 $\Delta_r G_m$，进而计算 $\Delta_r S_m$，再

由电池电动势温度系数的定义求得其值；其次要注意，定温可逆电池反应的 $Q_r = T\Delta_r S_m$，$Q_r \neq \Delta_r H_m$。

**题3** （选自天津大学1999年考研试题）已知下列电池在25 ℃时的电动势 $E_{MF} = 0.0713$ V 电动势的温度系数 $(\partial E_{MF}/\partial T)_p = -5.0\times10^{-4}$ V·K$^{-1}$。



$$\mathrm{Pt}|H_2(g, 100\ \mathrm{kPa})|\mathrm{HBr}(a_\pm = 1)|\mathrm{AgBr(s)}|\mathrm{Ag(s)}$$

(1) 写出电池的电极反应及电池反应。

(2) 计算该电池反应在25 ℃时的 $\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r G_m$。

(3) 若上述反应电池的 HBr 溶液的质量摩尔浓度 $b = 2.0$ mol·kg$^{-1}$，在25 ℃下测得电池的电动势，求溶液中 HBr 的活度 $a$(HBr)为多少？

［题解］ (1) 阳极反应：$(1/2)H_2(g, 100\ \mathrm{kPa}) \longrightarrow H^+[a(H^+)=1] + e^-$

阴极反应：$\mathrm{AgBr(s)} + e^- \longrightarrow \mathrm{Ag(s)} + Br^-[a(Br^-)=1]$

---

电池反应：$(1/2)H_2(g, 100\ \mathrm{kPa}) + \mathrm{AgBr(s)} \longrightarrow H^+[a(H^+) = 1] + \mathrm{Ag(s)} + Br^-[a(Br^-)=1]$

(2) $\Delta_r G_m = -zFE_{MF} = 96\,485\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}} \times 0.0713\ \mathrm{V} = -6.88\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m = zF(\partial E_{MF}/\partial T)_p = 1 \times 96\,485\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}} \times (-5\times10^{-4})\ \mathrm{V\cdot K^{-1}} = -48.24\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m =$
$[-6.88 + 298.15\times10^{-3}\times(-48.24)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -21.26\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(3) 根据能斯特方程

$$E_{MF} = E^\ominus_{MF} - \frac{RT}{zF}\ln[a(H^+)a(Br^-)]$$

又 $a(H^+)a(Br^-) = a_\pm^2 = (\gamma_\pm b_\pm/b^\ominus)^2$，所以上式为

$$E_{MF} = E^\ominus_{MF} - \frac{2RT}{zF}\ln(\gamma_\pm b_\pm/b^\ominus)$$

$$0.0815 = 0.0713 - \frac{2\times8.314\times298.15}{96\,485}\ln(2\gamma_\pm)$$

$\gamma_\pm = 0.610$

$a(\mathrm{HBr}) = (\gamma_\pm b_\pm/b^\ominus)^2 = (0.610\times2)^2 = 1.487$

**题4** （选自大连理工大学1998年考研试题）已知一电池 $\mathrm{Pt}|H_2(100\ \mathrm{kPa})|\mathrm{HCl}(b = 0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\|\mathrm{KCl}(b = 0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)|\mathrm{Pt}$，测得25 ℃时，电动势 $E_{MF} = 0.3978$ V，已知25 ℃时，甘汞电极的标准电极电势为0.2676 V，若0.1 mol·kg$^{-1}$的 KCl 和盐酸两溶液中 $\gamma(Cl^-)$相等，则

(1) 负极反应为：____________________；

(2) 正极反应为：____________________；

(3) 25 ℃时，0.1 $mol\cdot kg^{-1}$的 KCl 溶液中 $\gamma_{\pm}=$____________________。

[题解]　(1) 负极反应为：$\frac{1}{2}H_2(100\ kPa)\longrightarrow H^+(a)+e^-$；

(2) 正极反应为：$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)+e^-\longrightarrow Hg(l)+Cl^-(a)$；

(3) 25 ℃时，0.1 $mol\cdot kg^{-1}$的 KCl 溶液中 $\gamma_{\pm}=0.793\ 4$。

[剖析]　电池反应为：$(1/2)H_2(100\ kPa)+(1/2)Hg_2Cl_2(s)\longrightarrow H^+[a(H^+)]+Cl^{-1}[a(Cl^{-1})]$

由电池反应能斯特方程：

$$E_{MF}=E_{MF}^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln[a(H^+)a(Br^-)]=E_{MF}^{\ominus}-\frac{2RT}{zF}\ln(\gamma_{\pm}b_{\pm}/b^{\ominus})$$

代入 $E_{MF}^{\ominus}=(0.267\ 6-0)\ V=0.267\ 6\ V$

298.15 K 时，$RT/F=0.025\ 69\ V$，$b=0.1\ mol\cdot kg^{-1}$

解得　$\gamma_{\pm}=0.793\ 4$

解题思路为：先写出电池反应，根据电池反应写出能斯特方程，代入1-1型电解质 $a_{\pm}$ 与 $\gamma_{\pm}$ 及 $b$ 的关系式，再由所给数据求算 $\gamma_{\pm}$。

**题5**　(选自沈阳化工研究院1998年考研试题) 设某电解质溶液，其中含 0.01 $mol\cdot kg^{-1}$的 $CuSO_4$及0.1 $mol\cdot kg^{-1}$的 $ZnSO_4$，在298.15 K 进行电解。

(1) 计算 Zn 的平衡电极电势 $E(Zn^{2+}|Zn)=$______ V，Cu 的平衡电极电势 $E(Cu^{2+}|Cu)=$______ V(设 $CuSO_4$及 $ZnSO_4$溶液中 $Cu^{2+}$及 $Zn^{2+}$的活度因子均为 1)。已知298.15 K 时，$E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)=0.304\ 2\ V$，$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.762\ 8\ V$。

(2) 如果金属的析出超电势均忽略不计，则必定是______先于______在阴极上还原。

[题解]　(1) $E(Zn^{2+}|Zn)=\underline{-0.792\ 4}\ V$，$E(Cu^{2+}|Cu)=\underline{0.281\ 0}\ V$；

(2) Cu先于Zn在阴极上析出。

[剖析]　(i) 写出 $Zn^{2+}$及 $Cu^{2+}$还原反应：$Zn^{2+}+e^-\longrightarrow Zn$，$Cu^{2+}+e^-\longrightarrow Cu$；(ii) 列出两还原反应的电极反应能斯特方程，算得 $E(Zn^{2+}|Zn)$及 $E(Cu^{2+}|Cu)$，由于 $E(Zn^{2+}|Zn)<E(Cu^{2+}|Cu)$，故 Cu 先析出。

**题6**　(选自东北大学1999年考研试题，编者对原题进行了规范化处理)

(1) 25 ℃时，电极 $Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-(a=1)$的 $E^{\ominus}=0.340\ V$，$Pt|O_2(g)|OH^-(a=1)$的 $E^{\ominus}=0.401\ V$，请写出由上述两个电极组成电池的图式和电池反应并计算电池的 $E^{\ominus}$ 及 $\Delta_rG_m^{\ominus}(298.15\ K)$。

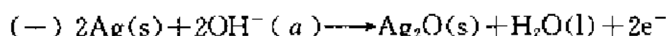
(2) 当氧的压力为 $p(O_2)=1\ 013$ kPa，25 ℃时电池的电动势。

［题解］ 电池图式为：$Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-(a=1)|O_2(p)|Pt$

电极及电池反应为：

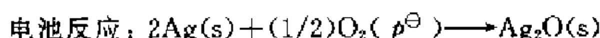


(+) $(1/2)O_2(p)+H_2O(l)+2e^- \longrightarrow 2OH^-(a)$



(−) $2Ag(s)+2OH^-(a) \longrightarrow Ag_2O(s)+H_2O(l)+2e^-$

---



电池反应：$2Ag(s)+(1/2)O_2(p^\ominus) \longrightarrow Ag_2O(s)$

$E^\ominus_{MF}=E^\ominus[Pt|O_2(g)|OH^-(a=1)]-E^\ominus[Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-(a=1)]=$
$(0.401-0.340)\ V=0.061\ V$

$\Delta_r G^\ominus_m(298.15\ K)=-zFE^\ominus_{MF}=-2\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}\times 0.061\ V=$
$-11.78\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2) $E_{MF}=E^\ominus_{MF}-\dfrac{RT}{zF}\ln\dfrac{1}{[p(O_2)/p^\ominus]^{1/2}}=$

$0.061\ V-\dfrac{0.025\ 69\ V}{2}\ln\dfrac{1}{(1\ 013\ kPa/100\ kPa)^{1/2}}=0.075\ 9\ V$

［剖析］ 正确写出该电池的电极反应及电池反应仍为解题的关键。根据电池反应列出能斯特方程，正确代入所给数据，求得结果。

题7 （选自四川大学2000年考研试题，编者对原题进行了规范化处理）

(1) 将化学反应 $Ag(s)+(1/2)Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s)+Hg(l)$设计成电池；

(2) 25 ℃时，上述反应的 $\Delta_r H_m(298.15\ K)=5\ 435\ J\cdot mol^{-1}$，各物质的规定摩尔熵分别为：Ag(s)，$42.55\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；AgCl(s)，$96.2\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；Hg(l)，$77.4\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；$Hg_2Cl_2$(s)，$195.8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。计算25 ℃时电池电动势 $E_{MF}$ 及温度系数 $(\partial E_{MF}/\partial T)_p$。

［题解］ (1) 将所给反应设计成电池，电池图式为



$Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

(2) $\Delta_r S_m(298.15\ K)=\sum \nu_B S_m(B,298.15,\beta)=$
$[(1\times 96.2+1\times 77.4)-$
$(195.8/2-1\times 42.55)]\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=$
$33.15\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m(298.15\ K)=\Delta_r H_m(298.15\ K)-T\Delta_r S_m(298.15\ K)=$
$5\ 435\ J\cdot mol^{-1}-298.15\ K\times 33.15\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=$
$-4\ 445\ J\cdot mol^{-1}$

$E_{MF}=-\dfrac{\Delta_r G_m}{zF}=\dfrac{4\ 445\ J\cdot mol^{-1}}{1\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}=0.046\ 1\ V$

$(\partial E_{MF}/\partial T)_p=-\dfrac{\Delta_r S_m}{zF}=\dfrac{33.15\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}{1\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}}=3.44\times 10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$

[剖析]　本题是把所给反应设计成原电池，并根据反应的热力学数据计算该电池的电动势及其温度系数。关键要掌握热力学及电化学的综合计算。

**题8**　(选自中国科技大学1999年考研试题，编者对原题做了规范化处理) 298.15 K 时，有一含 $Zn^{2+}$ 与 $Cd^{2+}$ 的质量摩尔浓度都为0.10 $mol\cdot kg^{-1}$的中性溶液(pH=7)，用 Pt 电极电解，已知 $E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.763$ V，$E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)=-0.403$ V，氢气的超电势 $\eta(H_2)=0.6$ V，Zn 与 Cd 的超电势忽略不计。

(1) 哪种金属首先在阴极上析出？为什么？

(2) 第二种金属刚析出时，首先析出金属的质量摩尔浓度是多少？

[题解]　(1) 设 Zn 与 Cd 的活度因子均为1，则

$$E(Zn^{2+}|Zn)=E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a(Zn^{2+})}=$$

$$-0.763\text{ V}-\frac{0.025\ 69}{2}\text{ V}\ln\frac{1}{0.1}=-0.793\text{ V}$$

$$E(Cd^{2+}|Cd)=E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a(Cd^{2+})}=$$

$$-0.403\text{ V}-\frac{0.025\ 69}{2}\text{ V}\ln\frac{1}{0.1}=-0.433\text{ V}$$

$$E(H^+(a=10^{-7})|H_2(101.325\text{ kPa})|Pt)=$$

$$E^{\ominus}(H^+|H_2(p)|Pt)-\frac{RT}{zF}\ln\frac{p/p^{\ominus}}{a(H^+)}=$$

$$0-\frac{0.025\ 69}{2}\text{ V}\ln\frac{\frac{101.325\text{ kPa}}{100\text{ kPa}}}{10^{-7}}=-0.207\text{ V}$$

考虑到 $H_2$ 的超电势，则

$$E(H^+(a=10^{-7})|H_2(10.325\text{ kPa})|Pt)=-0.207\text{ V}-0.6\text{ V}=-0.807\text{ V}$$

则 $E(Cd^{2+}|Cd)>E(Zn^{2+}|Zn)>E(H^+(a=10^{-7})|H_2(100.325\text{ kPa})|Pt)$

故 Cd 先析出。

(2) Zn 开始析出时，溶液中的 $Cd^{2+}$ 的质量摩尔浓度有如下计算过程：

$$E(Zn^{2+}|Zn)=E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)+\frac{RT}{zF}\ln[b(Cd^{2+})/b^{\ominus}]$$

$$-0.793\text{ V}=-0.403\text{ V}+\frac{0.025\ 69}{2}\text{ V}\ln[b(Cd^{2+})/b^{\ominus}]$$

$$\ln[b(Cd^{2+})/b^{\ominus}]=\frac{2\times(-0.793+0.403)}{0.025\ 69}$$

$$b(Cd^{2+})=6.52\times10^{-14}\ mol\cdot kg^{-1}$$

［剖析］ 明确 (i) 根据不同金属还原电极电势相对大小判断金属析出的先后顺序；(ii) $H_2$超电势不能忽略。由本题计算可知，由于$H_2$的超电势的存在，$H_2$后于$Zn^{2+}$及$Cd^{2+}$在电极上还原。

**题9** （选自南开大学1999年考研试题，编者对原题进行了规范化处理）

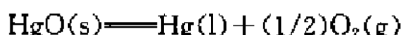
298.15 K 时，下列电池的标准电动势为0.926 V



$Pt|H_2(p^\ominus)|NaOH(aq)|HgO|Hg(l)$

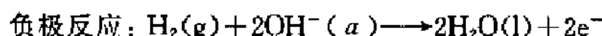
(1) 写出上面电池的电极反应及电池反应；

(2) 已知 $H_2O(l)$的标准摩尔生成吉布斯函数［变］$\Delta_f G_m^\ominus[H_2O(l), 298.15\ K] = -237.2\ kJ\cdot mol^{-1}$和上面电池的有关数据，试计算下列反应的标准平衡常数：

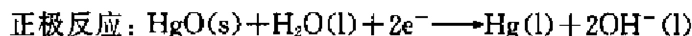


$HgO(s) = Hg(l) + (1/2)O_2(g)$

［题解］ 电池及电极反应：

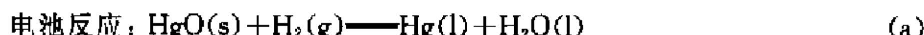


负极反应：$H_2(g) + 2OH^-(a) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$



正极反应：$HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(l)$

---



电池反应：$HgO(s) + H_2(g) = Hg(l) + H_2O(l)$ (a)



水生成反应：$H_2(g) + (1/2)O_2(g) = H_2O(l)$ (b)



$HgO(s)$分解：$HgO(s) = Hg(l) + (1/2)O_2(g)$ (c)

对于电池反应(a)有

$\Delta_r G_{m,a}^\ominus = -zFE_{MF}^\ominus = -2\times0.962\ 5\times96\ 485 = -178.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

对于反应(b)有

$\Delta_r G_{m,b}^\ominus = -237.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

HgO 分解(c)可看做由(a)－(b)所得，所以

$\Delta_r G_{m,c}^\ominus = \Delta_r G_{m,a}^\ominus - \Delta_r G_{m,b}^\ominus =$

$\qquad -178.8\ kJ\cdot mol^{-1} + 237.2\ kJ\cdot mol^{-1} = 58.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -RT\ln K^\ominus$

$58.4\times10^3\ J\cdot mol^{-1} = -8.314\times298.15\times\ln K^\ominus$

$K^\ominus = 5.63\times10^{-11}$

［剖析］ 解此题的关键：(i) 正确写出电极反应及电池反应；(ii) 利用 $H_2O(l)$的标准摩尔生成吉布斯函数［变］$\Delta_f G_m^\ominus$(298.15 K)与电池反应的$\Delta_r G_m^\ominus$(298.15 K)相结合，得到$HgO(s)$分解反应的$\Delta_r G_m^\ominus$(298.15 K)，进而计算 HgO 分解反应的$K^\ominus$。

## 综合练习题

一、是非题

下列各题中叙述是否正确?正确的在题后括号内画"√",错误的画"×":

1. 对于电池 $Ag(s)|AgNO_3(b_1)\|AgNO_3(b_2)|Ag(s)$, $b$ 较小的一端为负极。(　　)

2. 一个化学反应进行时,$\Delta_r G_m = -220.0\ kJ\cdot mol^{-1}$。如将该化学反应安排在电池中进行,则需要环境对系统做功。(　　)

3. 原电池在定温、定压可逆的条件下放电时,$\Delta_r G_m = 0$。(　　)

4. 用能斯特公式算得电池的电动势为负值,表示此电池反应的方向是朝正向进行。(　　)

5. 电池 $Zn(s)|ZnCl_2(b=0.002\ mol\cdot kg^{-1}, \gamma_\pm = 1.0)|AgCl(s)|Ag(s)$,其反应为:



$$2AgCl(s) + Zn(s) \longrightarrow 2Ag(s) + ZnCl_2(b=0.002\ mol\cdot kg^{-1}, \gamma_\pm = 1.0)$$

所以,其电动势的计算公式为:$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln a(ZnCl_2) = E_{MF}^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln(0.002\times 1.0)$。(　　)

6. 标准电极电势的数据就是每个电极双电层的电势差。(　　)

7. 电池反应的电动势 $E_{MF}$ 与指定电池反应计量方程式的书写无关,而电池反应的热力学函数[变]$\Delta_r G_m$ 等则与指定电池反应计量方程式的书写有关。(　　)

8. 锌、银两金属片同时插入 HCl 水溶液中,所构成的电池是可逆电池。(　　)

9. 电解池中阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应。(　　)

10. $H_2$-$O_2$燃料电池在酸性介质和碱性介质中,电极反应是一样的。(　　)

11. 原电池的正极即为阳极,负极即为阴极。(　　)

12. $E^{\ominus}[H^+(a=1)|H_2(p^{\ominus})|Pt]=0$,是确定标准电极电势的国际惯例的规定值。(　　)

13. (选自大连理工大学1999年考研试题) 原电池电动势的定义为:没有电流通过的条件下,原电池两极的金属引线为同种金属时,电池两端的电势差。(　　)

二、选择题

选择正确答案的编号,填在各题之后的括号内:

1. 原电池在定温、定压可逆的条件下放电时,其在过程中与环境交换的热量

为(　　)。

(A) $\Delta_r H_m$　　(B) 零　　(C) $T\Delta_r S_m$　　(D) $\Delta_r G_m$

2. 298 K 时，电池反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ ══ $H_2O(l)$所对应的电池标准电动势 $E^{\ominus}_{MF,1}$，反应$2H_2O(l)$ ══ $2H_2(g)+O_2(g)$所对应的电池标准电动势 $E^{\ominus}_{MF,2}$，则 $E^{\ominus}_{MF,2}$ 和 $E^{\ominus}_{MF,1}$ 的关系为(　　)。

(A) $E^{\ominus}_{MF,2}=-2E^{\ominus}_{MF,1}$　　(B) $E^{\ominus}_{MF,2}=2E^{\ominus}_{MF,1}$

(C) $E^{\ominus}_{MF,2}=-E^{\ominus}_{MF,1}$　　(D) $E^{\ominus}_{MF,2}=E^{\ominus}_{MF,1}$

3. 在定温、定压的电池反应中，当反应达到平衡时，电池的电动势等于(　　)。

(A) 零　　(B) $E^{\ominus}_{MF}$

(C) 不一定　　(D) 随温度、压力的数值而变

4. 已知25 ℃时，$E^{\ominus}(Fe^{3+}|Fe^{2+})=0.77$ V，$E^{\ominus}(Sn^{4+}|Sn^{2+})=0.15$ V。今有一电池，其电池反应为$2Fe^{3+}(a)+Sn^{2+}(a)$ ══ $Sn^{4+}(a)+2Fe^{2+}(a)$，则该电池的标准电动势 $E^{\ominus}_{MF}$ (298.15 K)为(　　)。

(A) 1.39 V　　(B) 0.62 V　　(C) 0.92 V　　(D) 1.07 V

5. 电池 $Hg(l)|Zn(a_1)|ZnSO_4(a_2)|Zn(a_3)|Hg(l)$的电动势(　　)。

(A) 仅与 $a_1$、$a_3$ 有关，与 $a_2$ 无关　　(B) 仅与 $a_1$、$a_2$ 有关，与 $a_3$ 无关

(C) 仅与 $a_2$、$a_3$ 有关，与 $a_1$ 无关　　(D) 与 $a_1$、$a_2$、$a_3$ 均无关

6. 在下列电池中，其电池的电动势与氯离子的活度 $a(Cl^-)$无关的是(　　)。

(A) $Zn(s)|ZnCl_2(aq)|Cl_2(p)|Pt$

(B) $Zn(s)|ZnCl_2(aq)|KCl(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$

(C) $Pt|H_2(p_1)|HCl(aq)|Cl_2(p_2)|Pt$

(D) $Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq)|Cl_2(p)|Pt$

7. 通过电动势的测定，可以求难溶盐的活度积，今欲求 AgCl 的活度积，则应设计的原电池为(　　)。

(A) $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt$

(B) $Pt|Cl_2(p^{\ominus})|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$

(C) $Ag(s)|AgNO_3(aq)\|HCl(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$

(D) $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag$

8. 在25 ℃时，$\frac{1}{2}Hg_2^{2+}+e^- \longrightarrow Hg$，$E_1^{\ominus}=0.798$ V；$Hg^{2+}+e^- \longrightarrow Hg$，$E_2^{\ominus}=0.854$ V。则25 ℃时，$Hg^{2+}+e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Hg_2^{2+}$的 $E_3^{\ominus}$ 为(　　)。

(A) 0.910 V　(B) 0.056 V　(C) −0.056 V　(D) −0.910 V

9. 在25 ℃时，电池 $Pb(Hg)(a_1)|Pb(NO_3)_2(aq)|Pb(Hg)(a_2)$ 中 $a_1 > a_2$，则其电动势 $E$（　）。

(A) >0　(B) <0　(C) =0　(D) 无法确定

10. 在298.15 K 时，质量摩尔浓度为0.1 $mol \cdot kg^{-1}$和0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ HCl 溶液的液接电势为 $E_J(1)$；质量摩尔浓度为0.1 $mol \cdot kg^{-1}$和0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ KCl 溶液的液接电势为 $E_J(2)$，则有（　）。

(A) $E_J(1) = E_J(2)$　(B) $E_J(1) > E_J(2)$

(C) $E_J(1) < E_J(2)$　(D) $E_J(1) \ll E_J(2)$

11. 蓄电池在充电和放电时的反应正好相反，则其充电时正极和负极、阴极和阳极的关系为（　）。

(A) 正负极不变，阴阳极不变　(B) 正负极不变，阴阳极正好相反

(C) 正负极改变，阴阳极不变　(D) 正负极改变，阴阳极正好相反

**三、填空题**

**在以下各小题的"______"处填上答案：**

1. 电池 $Pt(s)|Cl_2(p_1)|HCl(0.1\ mol \cdot kg^{-1})|Cl_2(p_2)|Pt(s)$ 的负极反应______，正极反应______，电池反应______，若 $p_1 > p_2$，则此电池电动势______0（选填">"，"<"，"="）

2. 某电池反应在25 ℃下，$E^{\ominus}_{MF} > 0$，电动势温度系数$\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p < 0$，则温度升高时，电池反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 将______。

3. 电池 $Pb(s)|H_2SO_4(b)|PbO_2(s)$ 作为原电池时，负极是______，正极是______；作为电解池时，阳极是______，阴极是______。

4. 原电池 $Ag(s)|AgNO_3(0.01\ mol \cdot kg^{-1})\|AgNO_3(0.1\ mol \cdot kg^{-1})|Ag(s)$ 相应的电池反应为______，25 ℃时的电动势为______。

5. $Ag(s)|AgNO_3(b_1 = 0.01\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm,1} = 0.90)\|AgNO_3(b_2 = 0.01\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm,2} = 0.72)|Ag(s)$ 在25 ℃时的电动势 $E_{MF}$ =______。

6. 若已知某电池反应电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p > 0$，则该电池可逆放电时的反应热 $Q_r$ ______；$\Delta_r S_m$ ______。（选择填入">0"，"<0"，或"=0"）。

7. 定温定压下原电池可逆放电时电池反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ ______ $Q_p$（选填">"，"<"，"="）。

8. 已知298 K 时，$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$，$E_1^{\ominus} = -0.34$ V；$Tl^{3+} + 3e^- \longrightarrow Tl$，$E_2^{\ominus} = 0.72$ V。则298 K 时，$Tl^{3+} + 2e^- \longrightarrow Tl^+$ 的 $E_3^{\ominus}$ =______V。

9. 25 ℃时，$E^{\ominus}[SO_4^{2-}|Ag_2SO_4|Ag(s)] = 0.627$ V，$E^{\ominus}[Ag^+|Ag(s)] =$

0.799 V，则 $Ag_2SO_4$的溶度积 $K^{\ominus}_{sp}$ = ______。

10. 电池 Pt(s)|$Cl_2$($p_1$)|HCl($b$=0.1 mol·kg$^{-1}$)|$Cl_2$($p_2$)|Pt(s)的负极反应______，正极反应______，电池反应______；若 $p_1 > p_2$，则此电池电动势______0(选填“>”，“<”，“=”)。

11.（选自浙江大学1999年考研试题(丙)）可逆电池必须具备的三个条件为：______。

12.（选自南京化工大学2000年考研试题）发生反应：$Zn + 2Fe^{3+} \longrightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{2+}$的原电池图式为______。

四、计算题

1. 镉-甘汞电池反应式为 $Cd(s) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow Cd^{2+}(a) + 2Cl^-(a) + 2Hg(l)$，如果各物质均处在标准状态下，其原电池电动势与温度的关系式为

$E^{\ominus}_{MF}/V = 0.67 - 1.02\times10^{-4}(T/K-298) - 2.4\times10^{-6}(T/K-298)^2$

(1) 写出原电池图式；

(2) 计算上述电池反应在40 ℃时的 $\Delta_r G^{\ominus}_m$、$\Delta_r H^{\ominus}_m$ 和 $\Delta_r S^{\ominus}_m$ 各为多少？

2. 使用能斯特方程计算在 Cu-Zn 原电池中，当 $a(Zn^{2+})$与 $a(Cu^{2+})$的比值达到多大时，电池才停止工作？已知25 ℃时，$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn) = -0.762\,8$ V，$E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu) = 0.340\,2$ V。

3. 在25 ℃及 $p^{\ominus}$ 的条件下，将一可逆电池短路，使有1 $F$（即96 500 C·mol$^{-1}$）的电量通过，电池此时放出的热量恰为该电池可逆操作时所吸收的热量的43倍。在此条件下，该电池电动势的温度系数为$1.4\times10^{-4}$ V·K$^{-1}$。

(1) 求该电池反应的 $\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r G_m$ 和 $Q_r$；

(2) 求该电池在25 ℃，$p^{\ominus}$ 条件下的电动势。

4. 试将电极 $Cd^{2+}|Cd$ 和 $Fe^{2+}|Fe$ 组成电池。已知它们在25 ℃时的标准电极电势为：$E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd) = -0.402\,6$ V，$E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe) = -0.440\,2$ V。

(1) 在25 ℃时，当二电极均处于标准状态下，问何者为正极？何者为负极？并写出该原电池的图式，计算其电动势。

(2) 在25 ℃时，当 $a(Cd^{2+}) = 0.000\,1$，$a(Fe^{2+}) = 0.1$时，电池的正负极又如何？他们组成原电池时，其电池符号和电动势又怎样？

5. 25 ℃下，将 Pb 放入含有 $Sn^{2+}$和 $Pb^{2+}$的混合溶液中，问能否置换出金属Sn？[已知溶液中 $a(Sn^{2+}) = 0.1$；$a(Pb^{2+}) = 0.1$，$E^{\ominus}(Sn^{2+}/Sn) = -0.136\,6$ V，$E^{\ominus}(Pb^{2+}/Pb) = -0.126\,5$ V]。

6. 已知298.15 K 时，$E^{\ominus}(Ag^+|Ag) = 0.799\,6$ V，AgCl 的活度积：

$K^{\ominus}_{sp} = a(Ag^+)\,a(Cl^-) = 1.75\times10^{-10}$，试求298.15 K 时 $E^{\ominus}(Cl^-|AgCl|Ag)$。

7. 电池 $Zn(s)|ZnSO_4(b=0.01\ mol\cdot kg^{-1},\ \gamma_{\pm}=0.38)|PbSO_4(s)|Pb(s)$在 25 ℃时，$E=0.5477$ V。

(1) 已知 $E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.763$ V，求 $E^{\ominus}(SO_4^{2-}|PbSO_4|Pb)$；

(2) 当 $ZnSO_4$的质量摩尔浓度为0.05 $mol\cdot kg^{-1}$时，$E_{MF}=0.523$ V，求该浓度下 $ZnSO_4$的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$ 为多少？

8. 在25 ℃，$p^{\ominus}$条件上，以 Pt 为阴极，石墨为阳极，电解含有 $FeCl_2(b=0.01\ mol\cdot kg^{-1})$和 $CuCl_2(b=0.020.01\ mol\cdot kg^{-1})$的水溶液。若电解过程下搅拌溶液，并假设超电势均可忽略不计，问：

(1) 何种金属离子先析出？

(2) 第二种离子析出时，外加电压至少为多少？

已知 $E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)=-0.440$ V，$E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)=0.337$ V，$E^{\ominus}(H^+|O_2|Pt)=1.229$ V。

9. 某溶液中含 $Ag^+(a_{\pm}=0.05)$，$Fe^{2+}(a_{\pm}=0.01)$，$Cd^{2+}(a_{\pm}=0.001)$，$Ni^{2+}(a_{\pm}=0.1)$，及 $H^+(a_{\pm}=0.01)$，又知 $H_2$在 Ag、Fe、Cd、Ni 上的超电势分别为−0.20、−0.24、−0.18、−0.30 V。当外加电压从0开始逐渐增加时，在阴极发生什么变化？已知25 ℃，$E^{\ominus}(Ag^+|Ag)=0.7998$ V，$E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)=-0.409$ V，$E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)=-0.403$ V，$E^{\ominus}(Ni^{2+}|Ni)=-0.230$ V。

**五、问答题**

1. 双液原电池中为什么常用 KCl 饱和溶液做盐桥？

2. 超电势的存在是否都有害？为什么？

3. 试比较和说明金属的化学腐蚀及电化学腐蚀的不同特征。

## 综合练习题答案

**一、是非题**

1. √　2. ×　3. ×　4. ×　5. ×　6. ×　7. √
8. ×　9. √　10. ×　11. √　12. √　13. √

**二、选择题**

1. C　2. C　3. A　4. B　5. A　6. D　7. C
8. A　9. A　10. B　11. B

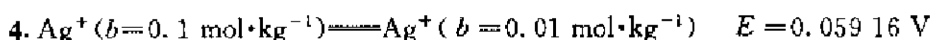
**三、填空题**

1. (−)：$2Cl^-(0.1\ mol\cdot kg^{-1}) \longrightarrow Cl_2(p_1)+2e^-$

(+)：$Cl_2(p_2)+2e^- \longrightarrow 2Cl^-(b=0.1\ mol\cdot kg^{-1})$

电池 $Cl_2(p_2) \longrightarrow Cl_2(p_1)$　$E<0$

2. 变小　　3. 阳　阴　正　负

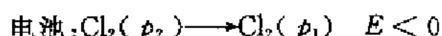

**4.** $Ag^+(b=0.1\ mol\cdot kg^{-1}) = Ag^+(b=0.01\ mol\cdot kg^{-1})$　$E=0.059\ 16\ V$


**5.** 0.053 5 V　　**6.** >0　>0　　**7.** <


**8.** 1.25　　**9.** $1.53\times10^{-6}$


**10.** (－):$2Cl^-(b=0.1\ mol\cdot kg^{-1}) \longrightarrow Cl_2(p_1)+2e^-$


(＋):$Cl_2(p_2)+2e^- = 2Cl^-(b=0.1\ mol\cdot kg^{-1})$

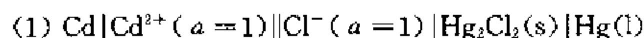

电池:$Cl_2(p_2) \longrightarrow Cl_2(p_1)$　$E<0$

**11.** 电池及电极的化学反应本身必须是可逆的;无液界电势;电池的工作条件必须是可逆的(接近平衡态)


**12.** $Zn(s)|Zn^{2+}(a)\|Fe^{2+}[a(Fe^{2+})],\ Fe^{3+}|a(Fe^{3+})]|Pt(s)$

**四、计算题**

**1. 解**


(1) $Cd|Cd^{2+}(a=1)\|Cl^-(a=1)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

(2) $E^\ominus(313.15\ K)=[0.67-1.02\times10^{-4}(313.15-298.15)-$
$2.4\times10^{-6}(313.15-298.15)^2]\ V=0.667\ 9\ V$

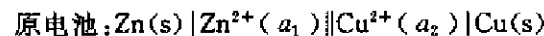
$\Delta_r G_m^\ominus=(-2\times96\ 485\times0.667\ 9)\ J\cdot mol^{-1}=-128.885\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p=[-1.02\times10^{-4}-2\times2.4\times10^{-6}(313.15-298.15)]\ V\cdot K^{-1}=$
$-1.74\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus=[2\times96\ 485(-1.74\times10^{-4})]\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=-33.58\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus=\Delta_r G^\ominus(313\ K)+T\Delta_r S^\ominus(313\ K)=$
$[-128\ 885+313(-33.58)]\ J\cdot mol^{-1}=-139.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

**2. 解**


原电池:$Zn(s)|Zn^{2+}(a_1)\|Cu^{2+}(a_2)|Cu(s)$


电池反应:$Zn(s)+Cu^{2+}(a_2) = Zn^{2+}(a_1)+Cu(s)$

电动势:$E_{MF}=E_{MF}^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}$

当电池停止工作时,化学反应达到平衡,$\Delta_r G_m=-zFE_{MF}=0$

所以 $E_{MF}=0$,此时,$E_{MF}^\ominus=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}$

$\ln\frac{a_1}{a_2}=\frac{2FE_{MF}}{2.303RT}=\frac{[0.340\ 2-(-0.762\ 8)]\times2}{0.059\ 16}=37.29$

所以,$\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})}=1.994\times10^{37}$

**3. 解**

(1) 可逆电池短路,相当于化学反应直接进行 $Q_r\neq\Delta_r H$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E_{MF}}{\partial T}\right)_p = (1\times 96\ 485\times 1.4\times 10^{-4})\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} = 13.5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = (298\times 13.5\ \mathrm{V})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = 4\ 026\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m = -43Q_r = -43\times 4\ 026\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = -173\ 118\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = (-173\ 118 - 4\ 026)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = -177.144\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(2) $E_{MF}(25\ ℃) = -\dfrac{\Delta_r G_m}{zF} = \left[-\dfrac{(-177\ 144)}{96\ 485}\right]\ \mathrm{V} = 1.836\ \mathrm{V}$

**4. 解**

(1) 在标准状态下，$E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe) < E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)$，故 Fe 为负极，Cd 为正极。

电池图式为：$Fe(s)|Fe^{2+}(a=1)\|Cd^{2+}(a=1)|Cd(s)$，电动势

$$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} = E^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd) - E^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe) = [-0.402\ 6-(-0.442\ 6)]\ \mathrm{V} = 0.037\ 6\ \mathrm{V}$$

(2) $E(Cd^{2+}|Cd) = \left[-0.402\ 6 - \dfrac{0.059\ 16}{2}\lg\dfrac{1}{0.000\ 1}\right]\ \mathrm{V} = 0.520\ 9\ \mathrm{V}$

$$E(Fe^{2+}|Fe) = \left[-0.440\ 2 - \frac{0.059\ 16}{2}\lg\frac{1}{0.1}\right]\ \mathrm{V} = -0.469\ 8\ \mathrm{V}$$

$E(Fe^{2+}|Fe) > E(Cd^{2+}|Cd)$，故 Cd 为负极，Fe 为正极。

电池图式为：$Cd(s)|Cd^{2+}(a=0.000\ 1)\|Fe^{2+}(a=0.1)|Fe(s)$

电动势：$E_{MF} = [-0.469\ 8-(-0.520\ 9)]\ \mathrm{V} = 0.051\ 1\ \mathrm{V}$

**5. 解**

溶液中置换反应为



$$Pb(s) + Sn^{2+}(a) = Pb^{2+}(a) + Sn(s)$$

该反应的能斯特方程为

$$E_{MF} = E_{MF}^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Pb^{2+})}{a(Sn^{2+})} = E_{MF}^{\ominus} = E^{\ominus}(Sn^{2+}/Sn) - E^{\ominus}(Pb^{2+}/Pb) = (-0.136\ 6+0.126\ 5)\ \mathrm{V} < 0$$

**6. 解**

设计电池：$Ag(s)|Ag^{+}\|Cl^{-}|AgCl(s)|Ag(s)$

电池反应：$AgCl(s) = Ag^{+} + Cl^{-}$

$$E_{MF}^{\ominus} = \frac{RT\ln K_{sp}^{\ominus}}{F}$$

$$E^{\ominus}(Cl^{-}|AgCl|Ag) = E^{\ominus}(Ag^{+}|Ag) + E_{MF}^{\ominus} = E^{\ominus}(Ag^{+}|Ag) + \frac{RT\ln K_{sp}^{\ominus}}{F} = 0.222\ 7\ \mathrm{V}$$

**7. 解**

电池反应：$Zn+PbSO_4(s)$ ═══ $Pb+ZnSO_4(b=0.01\ mol\cdot kg^{-1},\ \gamma_{\pm}=0.38)$

(1) $E_{MF}=E^{\ominus}(SO_4^{2-}|PbSO_4|Pb)-E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\dfrac{RT}{2F}\ln a(ZnSO_4)=$

$E^{\ominus}(SO_4^{2-}|PbSO_4|Pb)-E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\dfrac{RT}{2F}\ln a_{\pm}^2=$

$E^{\ominus}(SO_4^{2-}|PbSO_4|Pb)-E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\dfrac{RT}{F}\ln a_{\pm}=$

$E^{\ominus}(SO_4^{2-}|PbSO_4|Pb)-E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-$

$0.059\ 16\lg(0.01\times3.8)$

$E^{\ominus}(SO_4^{2-}|PbSO_4|Pb)=E_{MF}+E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)+0.059\ 16\lg(3.8\times10^{-3})=$

$(0.547\ 7-0.763-0.143\ 2)\ V=-0.358\ 5\ V$

(2) $E_{MF}=E_{MF}^{\ominus}=-0.059\ 16\lg a_{\pm}$

$\lg a_{\pm}=\dfrac{E_{MF}^{\ominus}-E_{MF}}{0.059\ 16}=\dfrac{[-0.358\ 5-(-0.763)]-0.523}{0.059\ 16}=-2.003\ 4$

$a_{\pm}=9.922\times10^{-3}$

$\gamma_{\pm}=a_{\pm}b^{\ominus}/b_{\pm}=\dfrac{9.922\times10^{-3}}{0.05}=0.198\ 4$

**8. 解**

(1) $E(Fe^{2+}|Fe)=\left(-0.44-\dfrac{0.059\ 16}{2}\lg\dfrac{1}{0.01}\right)=$

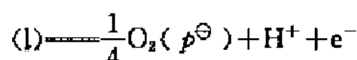
$(-0.44-0.059\ 2)\ V=-0.499\ 2\ V$

$E(Cu^{2+}|Cu)=\left(0.337-\dfrac{0.059\ 16}{2}\lg\dfrac{1}{0.02}\right)=$

$(0.337-0.050\ 3)\ V=0.286\ 7$

由于 $E(Cu^{2+}|Cu)>E(Fe^{2+}|Fe)$ 所以，Cu 先析出。

(2) 当在阴极上析出第二种离子 $Fe^{2+}$ 时，在阳极上将有 $O_2$ 气析出，即 $\dfrac{1}{2}H_2O$



$(l)$ ═══ $\dfrac{1}{4}O_2(p^{\ominus})+H^{+}+e^{-}$

$E(\text{阳极})=E^{\ominus}(H^{+}|O_2|Pt)-\dfrac{RT}{F}\ln\dfrac{1}{a(H^{+})}-(1.229-0.059\ 16\ pH)\ V=$

$(1.229-0.059\ 16\times7)\ V=0.815\ V$

所以至少需加的外加电压 $E_{ex}$：

$E(\text{外})=E_{+}-E_{-}=E(\text{阳极})-E(\text{阴极})=$

$E(H^{+}|O_2|Pt)-E(Fe^{2+}|Fe)=$

$[0.815-(-0.499\ 2)]\ V=1.314\ 2\ V$

**9. 解**

$E(Ag)=0.799\ 8\ V+0.059\ 16\ V\lg 0.05=0.723\ V$

$E(Fe)=-0.409\ V+0.029\ 58\ V\ lg\ 0.01=-0.468\ V$

$E(Cd)=-0.403\ V+0.029\ 58\ V\ lg\ 0.001=-0.492\ V$

$E(Ni)=-0.230+0.029\ 58\ lg\ 0.1=-0.289\ V$

$E(H_2)=0.059\ 16\ V\ lg\ 0.001=-0.177\ V$

当 $a(H^+)=0.001$时，$H_2$在 Ag、Fe、Cd、Ni 上逸出的电势分别为

$E(Ag|H^+,H_2)=E(H_2)+\eta(Ag)=-0.117\ V-0.20\ V=-0.377\ V$

$E(Fe|H^+,H_2)=E(H_2)+\eta(Fe)=-0.117\ V-0.24\ V=-0.417\ V$

$E(Cd|H^+,H_2)=E(H_2)+\eta(Cd)=-0.117\ V-0.18\ V=-0.357\ V$

$E(Ni|H^+,H_2)=E(H_2)+\eta(Ni)=-0.117\ V-0.30\ V=-0.477\ V$

由于电势越高越先析出，故当外加电压从0开始逐渐加大时，在阴极上的变化为：

Ag 析出⟶Ni 析出⟶Ag 上逸出 $H_2$⟶Fe 析出同时逸出 $H_2$⟶Ni 上逸出 $H_2$⟶Cd 析出同时逸出 $H_2$。

五、回答题

1. 答　双液电池中常用饱和 KCl 做盐桥是为了消除液界电势。因为 $K^+$和 $Cl^-$的扩散速率几近相等，且盐桥中的浓度高(饱和)，盐桥与两极电解质溶液间的扩散主要来自盐桥，且盐桥两端扩散方向相反，因而产生的扩散电势可以互相抵消，从而基本上消除了两电解液间的扩散电势。

2. 答　超电势的存在不都是有害的。有害的一面是由于电极的极化产生了超电势，使电解过程多消耗电能。有利的一面是可利用超电势的存在实现电解分离，例如可利用 $H_2$在不同金属上的超电势的差异，控制 $H_2$与金属离子的析出顺序。

3. 答　金属的化学腐蚀——金属在高温气氛中或与非导电的有机介质接触时的纯化学作用而发生的腐蚀。

金属的电化学腐蚀——金属在潮湿的环境中发生的电化学作用而发生的腐蚀。

# 第十一章　物理化学实验

## 模拟试题及真题选登

**一、是非题**

**下列各题中叙述是否正确？正确的在题后括号内画"√"，错误的画"×"：**

1. 常用（或普通）水银温度计的量程要比精密水银温度计的量程小。（　　）

2. 贝克曼温度计只能用来量度被测温系统的温度波动（或变化）的差值，而不能测量被测温系统的温度绝对值。（　　）

3. 可用水银接触温度计控制恒温系统的温度波动。（　　）

4. 根据需要要对水银温度计进行示值校正、零点校正及露茎校正。（　　）

5. 热电偶的测温原理是利用两种金属的温差电势来测量被测系统的温度的，因为温差电势是被测系统温度的单值函数。（　　）

6. 可以利用物质相变温度的恒定性，来控制系统温度的恒定性。（　　）

7. 实验室中常用的恒温槽（水浴或油浴）是利用获热速率＝散热速率的热交换系统——热平衡法原理来维持系统温度恒定的。（　　）

8. 福廷式大气压力计只能用其测定大气压力。（　　）

9. 对指定被测系统，U 型管水银压差计的 $\Delta h$ 值与 U 型管左、右两玻璃管的半径有关。（　　）

10. 麦氏真空规也是用于测量大气压力的。（　　）

11. 麦氏真空规不能测定真空系统内水蒸气的压力。（　　）

12. 用麦氏真空规，它与真空系统连接处须装冷阱，否则汞蒸气会影响真空系统内的压力。（　　）

13. 玻璃真空系统安装完后，使用之前应该进行检漏。（　　）

14. 玻璃真空系统所用的玻璃旋塞必需用磨砂真空塞。（　　）

15. 阿贝折光仪可用来测定溶液的折光率，通过折光率与溶液组成的线性关系（工作曲线）确定溶液组成。（　　）

16. 阿贝折光仪的棱镜是该仪器的关键部件，净化棱镜时必须用擦镜纸沾干，不得往返擦镜面。（　　）

17. 阿贝折光仪允许测量酸、碱性或其他腐蚀性液体的折射率。（　　）

18. 氢气钢瓶和氧气钢瓶可以放在一起。(  )

19. 国际上通常采用的韦斯顿(Weston)电池为饱和式标准电池。(  )

20. 韦斯顿(Weston)电池具有高度的可逆性,电动势温度系数小、性能稳定。(  )

21. 韦斯顿(Weston)标准电池的电动势是未知的,使用时需用已知电动势的工作电池对它进行标定。(  )

22. 检流计主要用于平衡式直流电测仪器(如电位差计、电桥)中作为示零仪器,以及在光学测量、差热分析等实验中测量微弱的直流电流强度,可指示出$10^{-7}$~$10^{-9}$A 的电流。(  )

23. 旋光仪是利用起偏振镜和检偏振镜来测定旋光度的。(  )

24. 用动态法测定纯液体的饱和蒸气压必须使用真空系统。(  )

25. 用凝固点下降法测定稀溶液溶质的摩尔质量,必须用贝克曼温度计。(  )

26. 测绘环己烷-乙醇二组分系统的沸点-组成图,为了测定一定外压下,混合物沸腾时的气、液两相组成,通常是用阿贝折光仪直接测定其折射率而得。(  )

27. $H_2O_2$分解反应动力学实验中,可以用物理法测定$H_2O_2$浓度的变化,通常是用量气管测量$H_2O_2$分解出的$O_2$气的体积。(  )

28. $H_2O_2$分解反应动力学实验中,也可以用化学法测定$H_2O_2$浓度的变化,即先用浓硫酸使取样样品中的反应停止,再用高锰酸钾溶液滴定样品。(  )

29. 蔗糖水解反应的动力学实验中,可以用物理法测定蔗糖或生成的果糖或葡萄糖浓度的变化,通常是用电导仪来测定溶液的电导。(  )

30. 乙酸乙酯皂化反应的动力学实验中,可以用物理法来测定乙酸乙酯的浓度变化,通常是用旋光仪来测定溶液的旋光度。(  )

31. 用毛细管法测定液体粘度时,不必使用恒温系统。(  )

32. 可以用伏特计测量原电池的电动势。(  )

33. 测量原电池的电动势通常用对峙法。(  )

34. 饱和$NH_4NO_3$水溶液可以用做盐桥。(  )

35. 饱和 KCl 水溶液可以用做盐桥。(  )

36. 饱和$AgNO_3$溶液可以用做盐桥。(  )

## 二、选择题

选择正确答案的编号,填在各题之后的括号内:

1. 用凝固点降低法测定稀溶液溶质的摩尔质量时,选用的温度计是(  )。

(A) 贝克曼温度计  (B) 普通水银温度计  (C) 水银接触温度计

2. 用凝固点降低法测定萘的摩尔质量时，下列溶剂中应选用（　　）。

(A) 水　　(B) 乙醇　　(C) 环已烷

3. 乙酸乙酯皂化反应的动力学实验中，为了测定乙酸乙酯的浓度变化，可用物理法，选用的测量仪器是（　　）。

(A) 折光仪　　(B) 电导仪　　(C) 旋光仪

4. 蔗糖水解的动力学实验中，为了测定蔗糖或葡萄糖、果糖浓度的变化，可用物理法，选用的测量仪器是（　　）。

(A) 电导仪　　(B) 旋光仪　　(C) 酸度计

5. 仅仅为了测定恒温槽的灵敏度，哪两种温度计是不可缺少的？（　　）。

(A) 贝克曼温度计与水银接触温度计

(B) 贝克曼温度计和普通水银温度计

(C) 水银接触温度计和普通水银温度计

6. 用热分析法测绘锡-铋二组分合金相图。为了测定系统的温度随时间变化，可选用的温度计是（　　）。

(A) 普通水银温度计 (B) 热电偶　　(C) 贝克曼温度计

7. 为了测定乙醇的粘度，所采用的恒温槽中使用的介质应该用（　　）。

(A) 硅油　　(B) 甘油　　(C) 水

8. 测定原电池电动势，采用的仪器设备应是（　　）。

(A) 伏特计　　(B) 直流电位差计　　(C) 酸度计

9. 由于液体的毛细管现象，汞在玻璃管内呈凸形，水在玻璃管内呈凹形，如图11-1。当用U形管压差计时，读数时，视线与液面相切的位置应该是（　　）。

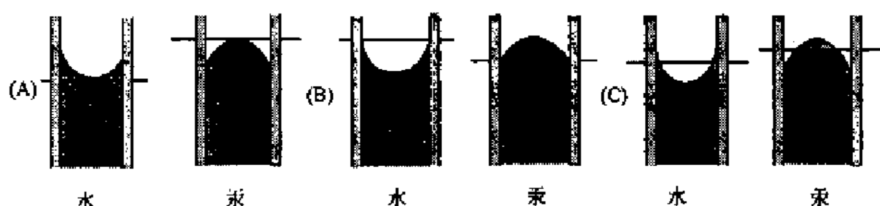



图11-1

10. 压力低于大气压力的系统，称为真空系统。属于高真空系统的压力范围是（　　）。

(A) $10^2 \sim 10^3$ Pa　　(B) $10^3 \sim 0.1$ Pa　　(C) $0.1 \sim 10^{-6}$ Pa

11. 氧气钢瓶外表的油漆的颜色是（　　）。

(A) 天蓝　　(B) 深绿　　(C) 黑

12. 氢气钢瓶外表油漆颜色是（　　）。

(A) 天蓝　　(B) 黄　　(C) 深绿

13. 氮气钢瓶外表油漆颜色是(　　)。

(A) 黄　　(B) 黑　　(C) 天蓝

14. 二氧化碳钢瓶外表油漆颜色是(　　)。

(A) 黑色　　(B) 黄色　　(C) 深绿

15. 液氨的钢瓶外表油漆颜色是(　　)。

(A) 深绿　　(B) 黄　　(C) 黑

16. 三个恒温槽,灵敏度测定结果,如图11-2,则灵敏度最好的是(　　)。




图11-2

17. 在玻璃真空系统中安置稳压瓶的作用是(　　)。

(A) 加大系统的真空度　　(B) 降低系统的真空度

(C) 降低真空系统真空度的波动范围

18. 在U形管水银压差计中的液面上常常加有隔离液,如石蜡油、甘油等,其作用是(　　)。

(A) 增大测量的压力差　　(B) 降低测量时的压力差

(C) 防止汞的蒸发扩散

19. 福廷式压力计是用以测量(　　)的。

(A) 大气压　　(B) 真空度　　(C) 压力差

20. 盐桥内所用电解质溶液,通常选用(　　)。

(A) 饱和 HCl 水溶液　(B) 饱和 KCl 水溶液　(C) KCl 稀水溶液

21. 盐桥内所用电解质溶液,必须(　　)。

(A) 正离子迁移速率远大于负离子迁移速率

(B) 正离子迁移速率远小于负离子迁移速率

(C) 正、负离子迁移速率相近

**三、填空题**

**在以下各小题的"______"处填上答案:**

1. 化学实验室中常用的几种水银温度计有:(i)______,(ii)______,(iii)______,(iv)______,(v)______。

2. 贝克曼温度计用于测量______,温度量程为______℃或______℃,最小分度为______℃,可估读到______℃。

3. 水银温度计的校正包括：(i)_____校正，(ii)_____校正，(iii)_____校正。

4. 水银接触温度计是用于_____的温度。

5. 热电偶测温原理是利用两种金属的_____来测定温度的。

6. 热电偶的种类有(i)_____，测温范围为_____℃；(ii)_____，测温范围为_____℃；(iii)_____，测温范围为_____℃；(iv)_____，测温范围为_____℃。

7. 为了测定恒温槽的灵敏度，可在指定温度下，采用贝克曼温度计来测恒温槽温度的微小变化，作出 $T$(温度)-$t$(时间)曲线如图 11-3：

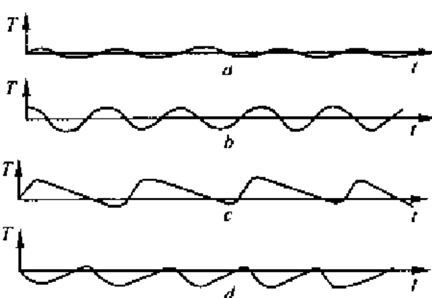
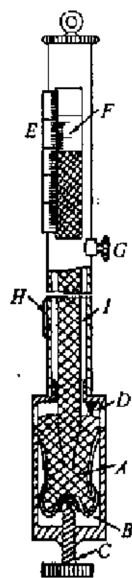


图11-3 恒温槽的灵敏度曲线

则曲线 $a$ 表示恒温槽的灵敏度_____，曲线 $b$ 表示恒温槽的灵敏度_____(以上两空选填"良好"或"较差")；曲线 $c$ 表示加热器的功率_____，曲线 $d$ 表示加热器的功率_____，(以上两空选填"太小"或"太大")。

8. 恒温系统主要由以下几部分组成：(i)_____，(ii)_____，(iii)_____，(iv)_____，(v)_____，(vi)_____，(vii)_____，(viii)_____。

9. **(选自中国科学院大连化学物理研究所1999年考研试题)** 图11-4为福廷式大气压力计的示意图。请说明大气压力计的使用方法：(i) 先旋转底部螺丝 $C$，升高槽 A 内的水银面，使水银面与象牙针的尖端恰好_____；(ii) 再旋转气压计中部螺丝 $G$，将游标尺 $F$ 升起至比玻璃内水银柱_____的位置；(iii) 然后使游标尺 $F$ _____，直到游标尺的下缘恰与水银柱的凸面_____；(iv) 按照游标尺的_____所对的刻度尺 $E$ 上的位置读出大气压力测量值的_____值部分，而_____值部分用_____来夹定。



$A$ 水银槽；$B$ 羚羊皮膜；$C$ 底部螺丝；$D$ 象牙针；$E$ 标尺；$F$ 游标尺；$G$ 中部螺丝；$H$ 温度计；$I$ 玻璃管(上端封死)。

图11-4 大气压力计

10. **(选自大连理工大学1997年考研试题)** 物理化学实验中常用真空系统，试举出两个使用真空系统进行实验测定的物理化学实验：(i)_____，(ii)_____。物理化学实验中，为了获取具有一定真空度的真空系

统，所需要的主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______。在使用真空系统进行物理化学实验测定之前，必须检查所建立的真空系统是否______，检查的方法是______。

11. 气体空间的压力低于大气压力的系统称为真空系统。一般真空压力区域划分为：$10^5\sim10^3$ Pa称为______真空，$10^3\sim0.1$ Pa称为______真空，$0.1\sim10^{-6}$ Pa称为______真空，$10^{-6}\sim10^{-10}$ Pa称为______真空，$10^{-10}$ Pa以上称为______真空。

12.（选自大连理工大学1997年考研试题）用凝固点下降的方法测定萘的摩尔质量，通常可选用环己烷和苯做溶剂（已知二者的凝固点分别为6.5 ℃和5.5 ℃，凝固点下降系数分别为20.2 $K\cdot kg\cdot mol^{-1}$和5.1 $K\cdot kg\cdot mol^{-1}$），这二者中你建议选用的溶剂为______，理由是______。

13. 凡能产生真空的设备称为真空泵。常用的真空泵有：(i)______泵，能产生______ Pa～______ Pa的______真空；(ii)______泵，它必须用______泵作为前级泵，可获得______ Pa～______ Pa的______真空；(iii)______泵和(iv)______泵，两者串联可获得______ Pa的______真空。

14. 用动态法测定乙醇的饱和蒸气压所需主要的仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______，(v)______，(vi)______，(vii)______，(viii)______。

15. 氨基甲酸铵分解压力的测定实验，所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______，(v)______，(vi)______，(vii)______，(viii)______。

16. 凝固点下降法测定萘的摩尔质量所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______，(v)______，(vi)______，(vii)______。

17. 萘的摩尔燃烧焓的实验测定所需主要仪器设备有：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______，(v)______，(vi)______，(vii)______，(viii)______。

18. 二组分气液平衡系统环己烷-乙醇的沸点-组成图的测绘实验，所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______，(v)______，(vi)______。

19. 过氧化氢$H_2O_2$分解反应的动力学实验，所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______。

20. 乙醇乙酯皂化反应的动力学实验测定，所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______。

21. 用毛细管粘度计测定乙醇的粘度，所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______。

22. 毛细管法测定液体表面张力的实验所需的主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______。

23. 对峙法测定原电池的电动势的实验，所需主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______，(iv)______。

24. 测定液体粘度的粘度计类型有：(i)______粘度计，(ii)______粘度计，(iii)______粘度计。

25. 测定液体表面张力的实验方法有：(i)______法，(ii)______法，(iii)______法，(iv)______法。

26. 测定液体饱和蒸气压的方法有：(i)______法，(ii)______法，(iii)______法。

27. 在二组分系统环己烷-乙醇系统沸点-组成图的测绘实验中，直接测定的物理量是：(i)______，(ii)______。

28. 动态法测定乙醇饱和蒸气压的实验中，直接测量的物理量是：(i)______，(ii)______，(iii)______。

29. 氨基甲酸铵分解反应的分解压力及热力学函数变化值的测定实验中，直接测量的物理量是：(i)______，(ii)______，(iii)______。

30. $H_2O_2$分解反应的动力学实验中，直接测定的物理量有：(i)______，(ii)______，(iii)______。

31. 乙酸乙酯皂化反应的反应速率系数及活化能实验测定，直接测定的物理量是：(i)______，(ii)______，(iii)______。

32. 凝固点降低测定萘的摩尔质量的实验，直接测定的物理量是：(i)______，(ii)______，(iii)______。

33. 毛细管法测定乙醇的粘度实验中，直接测定的物理量是：(i)______，(ii)______。

34. 毛细管法测定液体的表面张力实验中，直接测定的物理量是：(i)______，(ii)______。

四、问答题

1. 简述实验室中常用的水银玻璃温度计的种类及用途。

2. 根据需要，当用普通水银温度计做准确的实验测定时，事先要对温度计做哪些校正？如何校正？

3. (选自天津大学1999年考研试题) 是否任何两种不同金属组成的热电偶

均能用来测温?实验中只能测得热电偶的温差电势,如何从温差电势找出温度值?你在哪个实验使用热电偶?

4.(**选自大连理工大学1995年考研试题**)简要回答恒温槽主要由哪些部件组成?你在哪些物理化学实验中用了恒温技术,试举出三个实验实例。

5.(**选自大连理工大学1994年考研试题**)在普通恒温槽中,通常使用三种温度计,请写出这三种温度计的名称,并说明其各自的作用。

6.试画出恒温槽恒温原理的示意图,并对其恒温原理做简要说明。

7.简要回答如何测定恒温槽的灵敏度?

8.影响恒温槽灵敏度的主要因素有哪些?

9.(**选自天津大学1999年考研试题**)恒温槽是实验中常用设备,如何衡量一个恒温设备的恒温效果(要求写出式子并加以说明)?若要求你安装一台恒温效果好的恒温槽,那么,在安装时你要从哪些方面考虑,才能完成要求?

10.简要说明,测定乙醇的饱和蒸气压的动态法、静态法和饱和蒸气流法的原理。

11.简述对峙法测定原电池电动势的原理。

12.(**选自大连理工大学1995年考研试题**)在用对峙法测定原电池电动势时,使用了哪些电池?它们各起什么作用?

13.(**选自大连理工大学1996年考研试题**)如图11-5,在测定双液电池的电动势时,你使用过盐桥吗?请画出盐桥形状的草图,盐桥内装的是什么盐的饱和溶液?这种盐有什么特点可作为盐桥?用什么物质可把这种盐的饱和溶液固定在盐桥内?

14.(**选自大连理工大学,沈阳化工研究院1994年考研试题**)在直流电位差计面板上有若干个端钮,供接图示的各个仪器或装备。请把干电池、韦斯顿(Weston)电池、检流计,用连线与电位差计上的端钮正确相接。

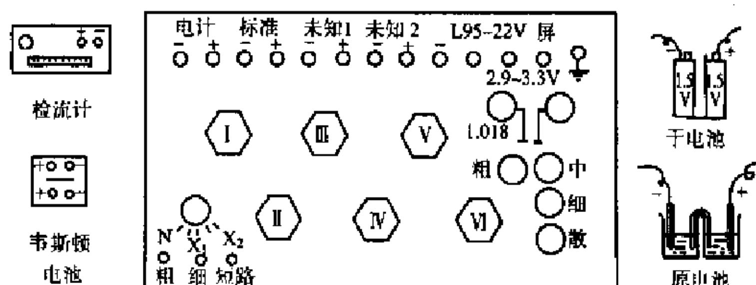



图11-5　UJ-25型电位差计面板示意图

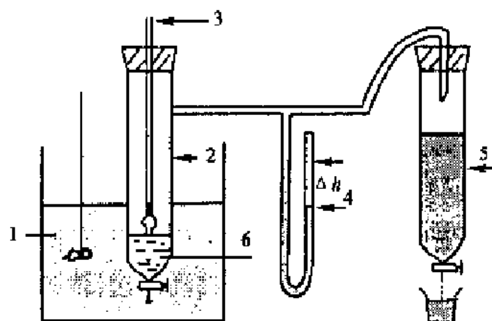
15.（选自华南理工大学1999年考研试题）用最大气泡法测定溶液表面张力的装置如图11-6，请简答如下问题：

（1）简述测定溶液表面张力及等温吸附的原理；

（2）实验中应取什么数据；

（3）如何处理实验数据；

（4）实验中应注意什么问题。




1 恒温槽；2 试样管；3 毛细管；4 压差计；
5 抽气管；6 乙醇溶液

图11-6 最大气泡法测定表面张力装置示意图

## 模拟试题及真题选登答案

**一、是非题**

1. ×； 2. √； 3. √； 4. √； 5. √； 6. √； 7. √； 8. √； 9. ×；
10. ×； 11. √； 12. √； 13. √； 14. √； 15. √； 16. ×； 17. ×； 18. ×；
19. √； 20. √； 21. ×； 22. √； 23. √； 24. √； 25. √； 26. √； 27. √；
28. √； 29. ×； 30. ×； 31. ×； 32. ×； 33. √； 34. √； 35. √； 36. ×。

**二、选择题**

1. (A)； 2. (C)； 3. (B)； 4. (B)； 5. (A)； 6. (B)； 7. (C)；
8. (B)； 9. (A)； 10. (C)； 11. (A)； 12. (C)； 13. (B)； 14. (A)；
15. (B)； 16. (A)； 17. (C)； 18. (C)； 19. (A)； 20. (B)； 21. (C)。

**三、填空题**

1. 普通温度计　成套温度计　精密温度计　贝克曼温度计　水银接触温度计

2. 温差　0—5　0—6　0.01　0.002　　　3. 示值　零点　露茎

4. 控制恒温系统　　　5. 温差电势

6. 铜-康铜　−200～350　镍铬-康铜　200～600　镍铬-镍硅　<1000　铂铑-铂　<1300

7. 良好　较差　太大　太小

8. 浴缸　加热器　搅拌器　水银接触温度计　继电器　恒温介质　贝克曼温度计　普通水银温度计

9. 接触　稍高　下降　相切　下缘零线　准确　可疑　游标尺

10. 动态法测定乙醇饱和蒸气压　氨基甲酸氨分解压力测定　真空泵　真空规或U形管压差计　玻璃管　真空旋塞　稳压瓶　漏气　旋转相关真空旋塞逐段封闭局部系统，观察U形管压差计是否稳定

11. 粗　低　高　超高　极高

12. 环己烷　环己烷毒性<苯毒性　$k_f$(环己烷)>$k_f$(苯)，精确度高

13. 机械　1　0.1　低　扩散　机械　$10^{-4}$　$10^{-7}$　高　吸附　钛　$10^{-8}$　超高

14. 蒸馏瓶　真空泵　大气压力计　水银温度计　调压器　U型管压差计　真空旋塞　稳压瓶

15. 等压计　真空泵　U形管压差计　恒温系统　稳压瓶　真空旋塞　大气压力计

16. 冰水浴槽　搅拌器　贝克曼温度计　天平　水银温度计　试管及套管　移液管

17. 氧弹式量热计　恒温系统　氧气钢瓶　万用表　台秤　分析天平　压片机　微机处理系统

18. 蒸馏瓶　阿贝折光仪　温度计　恒温系统　调压器　放大镜

19. 反应管　恒温系统　量气管　秒表

20. 双管皂化池　恒温系统　电导仪　秒表

21. 毛细管粘度计　恒温系统　秒表

22. 毛细管表面张力测定仪　恒温系统　测高仪

23. 电位差计　被测电池　工作电池　韦斯顿(Weston)标准电池

24. 毛细管　落球　旋转(或扭力)

25. 鼓泡　滴重　毛细管　铂环

26. 动态　静态　饱和气流

27. 溶液沸点　液、气(馏出冷凝液)两相的折射率

28. 溶液沸点　U形管压差计的压力差　大气压力值

29. 温度　U形管压差计的压力差　大气压力值

30. 温度 氧气体积 时间

31. 温度 电导 时间

32. 萘的质量 温度差 已知体积质量的溶剂的体积

33. 乙醇流过毛细管的时间 恒温槽温度

34. 恒温槽温度 双毛细管中液体上升高度

四、问答题

1. 答 (i) 普通水银玻璃温度计,用于测量系统温度的绝对值;(ii) 分段成套温度计,每段量程为30 ℃,总量程为−40 ℃～400 ℃,用于测量不同温度区间的温度绝对值;(iii) 精密温度计,用于精密度较高要求的温度测量;(iv) 贝克曼温度计,用于测量温差;(v) 水银接触温度计,用于控制系统温度使之保持恒温。

2. 答 要做示值、零点、露茎校正。示值校正:可以把被校温度计与标准温度计进行比较,也可用纯物质的相变点进行校正。当用标准温度计进行校正时,由标准温度计测得的读数 $t$,与被校温度计上读数 $t_{观}$ 的差值用 $\Delta t_{示}$表示,则

$$t = t_{观} + \Delta t_{示}$$

严格来说,不同的刻度范围有不同的刻度校正值。

零点校正:由于温度计的玻璃球的体积的热力学不稳定性或由于受温度等外界因素的影响,体积会改变,从而改变温度计的零点,零点校正按下式计算:

改正值=原证书上的改正值+(证书上的零点位置−新测得的零点位置)

露茎校正:对"全浸没"温度计在实际使用中,往往有部分水银柱露在被测系统外,造成读数误差,为此进行露茎校正,如图11-7所示,校正公式为

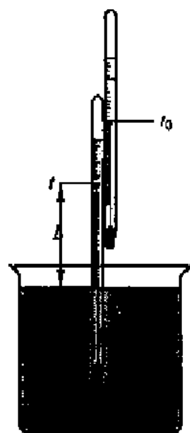


图11-7 温度计的露茎校正

$$\Delta t_{露} = \alpha L(t_{观} - t_0)$$

式中,$\alpha$ 为水银对玻璃的相对膨胀因子 $\alpha = 0.000\ 16$。

3. 答 作为热电偶的两种金属,要求其产生的温差电势与温度有线性关系,同时要求温差电势的温度系数必须足够大才行,否则不宜用做热电偶。

为了由测得的温差电势获得被测系统的温度值,则必须事先测得热电偶的温差电势-温度曲线(称工作曲线)。

测定此工作曲线的方法是:将冷端置于冰-水平衡系统中,热端置于温度恒定的标准系统内,测定所产生的热电势。标准系统一般采用101 325 Pa 下水的沸

点(100 ℃),苯甲酸的熔点(121.7 ℃)、锡的熔点(232 ℃)等。进而绘制热电势-温度工作曲线。此外,还可采用将被测热电偶与标准热电偶并排放在管式电炉内,同步进行温度比较校正。

**4. 答**　恒温槽主要由浴缸、加热器、搅拌器、水银接触温度计(或其他温度元件)、继电器、恒温介质、贝克曼温度计、普通水银温度计等组成。

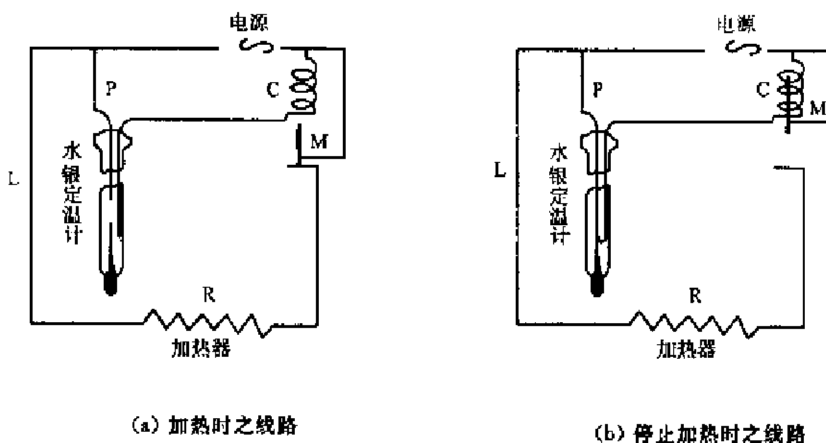
许多物理化学实验要用恒温技术,如液体粘度的测定、表面张力的测定,过氧化氢分解反应动力学的实验测定等。

**5. 答**　(i) 普通水银玻璃温度计,用于测量恒温槽维持的恒温的温度;

(ii) 水银接触温度计(或其他感温元件),用以控制恒温槽的温度;

(iii) 贝克曼温度计,用以测量恒温槽的灵敏度即温度波动范围。

**6. 答**　恒温槽恒温原理示意图如下:




(a) 加热时之线路　　(b) 停止加热时之线路

图11-8

如图11-8所示,首先按所需要恒温的温度,将水银接触温度计中的钨丝触针的位置固定,当触针与接触温度计中的水银尚未接触时加热器加热,槽内介质温度上升,接触温度计中水银柱上升,待与触针接触时,则线路 PC 接通,线圈 C 中产生磁场,将磁铁 M 吸起,使 MLR 线路断开,加热器停止加热,槽内温度开始下降,接触温度计中水银柱亦开始下降,并与触针脱开,线路 PCM 断路,线圈中磁场消失,磁铁落下,线路 MLR 接通,加热器又开始加热,槽内温度上升,如此循环往复,使槽内介质在一定温度区间波动。

**7. 答**　将贝克曼温度计的水银柱调到2～3 ℃,小心安放到恒温槽中。待恒温槽温度已调到所需温度并恒温10 min 后,观察贝克曼温度计的读数,测定30 min 内温度变化的最高点和最低点,取平均值,即为恒温槽灵敏度 $t_F$

$$t_F = \pm \frac{t_{高} - t_{低}}{2}$$

图11-9为恒温槽的灵敏度曲线

**8. 答** 影响恒温槽灵敏度的主要因素有:感温元件(如水银接触温度计)的灵敏度、电子继电器的灵敏度、搅拌器的效率、加热器的功率大小匹配、槽体保温性能。

**9. 答** 衡量恒温槽的恒温效果,通常用恒温槽的灵敏度来量度,即灵敏度为 $t_F$

$$t_F = \pm \frac{t_{高} - t_{低}}{2}$$

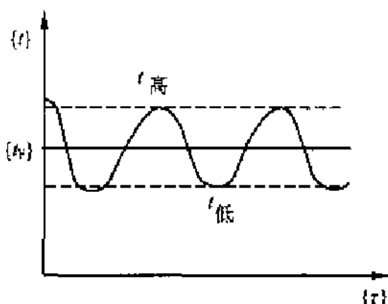



图11-9 温度波动情况示意图

要安装一台恒温效果好的恒温槽,主要考虑:选择合适的恒温介质、根据恒温槽大小容量及所需恒温的温度选择功率大小与之匹配的加热器、搅拌器的效率要高,温度控制调节器要灵敏、各部件的安置位置要合理。

**10. 答** 动态法:在某一外界条件下,测定液体的沸点。即用真空系统改变外压,测不同外压下的沸点,该外压即是对应不同沸点的液体饱和蒸气压。

静态法:把待测液体放置在一个封闭系统中,在某一温度下,直接测量饱和蒸气压。此法通常用于蒸气压比较大的液体。

饱和气流法:在一定温度和压力下,让干燥的惰性气流缓慢地通过被测液体,使气流被该液体的蒸气所饱和,然后测定所通过的气体中被测液体的蒸气的含量,再根据分压定律,算出被测液体的饱和蒸气压,此法一般用于蒸气压比较小的液体,也适用于测定具有升华性能的固体的饱和蒸气压。

**11. 答** 对峙法的原理就是在待测电池上并联一个方向相反的外加电势,并使外加电势的电势降刚好与待测电池电动势相等,亦即待测电池电路中电流等于零(用检流计检测),读出外加电势的电势降,即为待测电池的电动势。

**12. 答** 用电动势已知的标准电池 $E_s$:被测电池 $E_x$,与工作电池 $E_w$ 并联,工作电池使滑线电阻有电流通过,即保证滑线电阻的工作电流,标准电池的作用是:与工作电池在滑线电阻形成的电势降相对峙,使检流计中无电流通过。此时滑线电阻形成的电势降,即为被测电池的电动势。

**13. 答** 盐桥的形状为倒置的 U 形管,盐桥内装的是饱和 KCl 溶液,正负离子($K^+$与 $Cl^-$)的迁移速率几近相等。用琼脂(洋菜)固定。

**14. 答** 连接结果如图11-10所示:

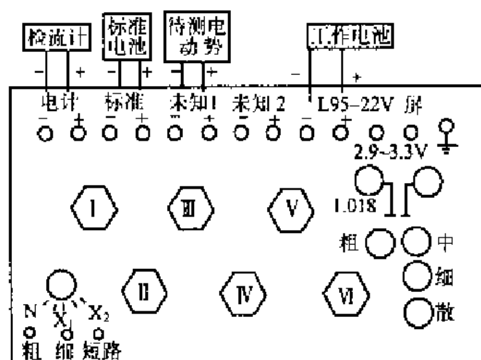



图11-10　UJ-25型电位差计测电动势示意图

15. 答　(1) 根据附加压力公式 $\Delta p = 2\sigma/r$，即 $\sigma = r\Delta p/2$，当用同一个毛细管测定两种溶液的表面张力时，因曲率半径 $r$ 相同，压力正比于高度差 $\Delta p = \rho g\Delta h$，故有

$$\sigma_{待测}/\sigma_{已知} = \Delta p_{待测}/\Delta p_{已知} = \Delta h_{待测}/\Delta h_{已知}$$

选用一个已知表面张力的溶液(通常是纯水)作为参比，即可测定待测溶液的表面张力。

在恒温下改变待测溶液的浓度 $c$，测定相应的表面张力 $\sigma$，可计算表面过剩物质的量

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}\right)_T$$

再利用关系式 $\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{k\Gamma_\infty}$ 作图，可求出饱和吸附的 $\Gamma_\infty$，从而计算比表面 $A_s = \frac{1}{L\Gamma_\infty}$。

(2) 试样管依次装入纯水和由稀到浓的待测溶液，调节排水速度使毛细管口形成最大气泡，读出压差计的最大高度($\Delta h$)。

(3) 查表得 $\sigma_水$，计算待测溶液的 $\sigma$，作图 $\sigma$-$c$，在图上作某浓度下的切线斜率 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}c$，算出 $\Gamma$、作 $c/\Gamma$-$c$ 图，得斜率 $\Gamma_\infty^{-1}$，求出 $A_s$。

(4) 注意如下问题：

(i) 毛细管垂直恰好插入溶液表面，每次换溶液，插入深浅相近；

(ii) 浓度变化由稀到浓；

(iii) 气泡形成速率7～9个/min；

(iv) 读准 ($\Delta h$)；

(v) $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}c$ 以镜面法求出。

# 附　　录

## 物理化学的量及单位

### 1. 量、物理量

物理化学中要研究各种量之间的关系（如气体的压力、体积、温度的关系），要掌握各种量的测量和计算，因此要正确理解量的定义和各种量的量纲和单位。

物质世界存在的状态和运动形式是多种多样的，既有大小的增减，也有性质、属性的变化。量就是反映这种运动和变化规律的一个最重要的基本概念。一些国际组织，如国际标准化组织(ISO)、国际法制计量组织(OIML)等联合制定的《国际通用计量学基本名词》一书中，把量定义为："现象、物体或物质的可以定性区别和可以定量确定的一种属性。"由此定义可知，一方面，量反映了属性的大小、轻重、长短或多少等概念；另一方面，量又反映了现象、物体和物质在性质上的区别。

量是物理量的简称，凡是可以定量描述的物理现象都是物理量。物理化学中涉及到许多物理量。

### 2. 量的量制与量纲

在科学技术领域中，约定选取的基本量和相应导出量的特定组合叫量制。而量纲，是指以量制中基本量的幂的乘积，表示该量制中某量的表达式。量纲只是表示量的属性，而不是指它的大小。量纲只用于定性地描述物理量，特别是定性地给出导出量与基本量之间的关系。

常用符号表示量纲，如对量 $Q$ 的量纲用符号写成

$$\dim Q$$

所有的量纲因素，都规定用正体大写字母表示。SI 的7个基本量：长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量、发光度的量纲分别用 L，M，T，I，Θ，N 和 J 表示。在 SI 中，量 $Q$ 的量纲一般表示为

$$\dim Q = \mathrm{L}^{\alpha}\mathrm{M}^{\beta}\mathrm{T}^{\gamma}\mathrm{I}^{\delta}\Theta^{\varepsilon}\mathrm{N}^{\zeta}\mathrm{J}^{\eta} \qquad \text{(a)}$$

如物理化学中熵 $S$ 的量纲为

$$\dim S = \mathrm{L}^{2}\mathrm{M}\mathrm{T}^{-2}\Theta^{-1}$$

### 3. 量的单位与数值

从量的定义中可以看出，量有两个特征：一是可定性区别，二是可定量确定。定性区别是指量在物理属性的差别，按物理属性可把量分为诸如几何量、力学量、电学量、热学量等不同类的量；定量确定是指确定具体的量的大小，要定量确定，就要在同一类量中，选出某一特定

的量作为一个称之为单位的参考量，则这一类中的任何其他量，都可用一个数与这个单位的乘积表示，而这个数就称为该量的数值。由数值乘单位就称为某一量的量值。

量可以是标量，也可以是矢量或张量。对量的定量表示，既可使用符号(量的符号)，也可以使用数值与单位之积，一般可表示为

$$Q = \{Q\} \cdot [Q] \tag{b}$$

式(b)中，$Q$为某一物理量的符号；$[Q]$为物理量$Q$的某一单位的符号；而$\{Q\}$则是以单位$[Q]$表示量$Q$的数值。如体积$V = 10\ \mathrm{m}^3$，即$\{V\} = 10$，$[V] = \mathrm{m}^3$。

不要把量的单位与量纲相混淆。量的单位是用来确定量的大小；而量纲只是表示量的属性而不是指它的大小。

还要注意：在定义物理量时不要指定或暗含单位。例如，物质的摩尔体积，不能定义为1 mol 物质的体积，而应定义为单位物质的量的体积。

**4. 法定计量单位**

1984年，国务院颁布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》，规定我国的计量单位一律采用《中华人民共和国法定计量单位》；国家技术监督局于1982年、1986年及1993年先后颁布《中华人民共和国国家标准》GB3100～3102—86及93《量和单位》。国际单位制(Le Systeme International d'Unites，简称 SI)是在11届国际计量大会(1960年)上通过的。国际单位制单位(SI 单位)是我国法定计量单位的基础，凡属国际单位制的单位都是我国法定计量单位的组成部分。我国法定计量单位(在本书正文中一律简称为"单位")包括：

(i) SI 基本单位；

(ii) 包括 SI 辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位；

(iii) 由于人类健康安全防护上的需要而确定的具有专门名称的 SI 导出单位；

(iv) SI 词头；

(v) 可与国际单位制并用的我国法定计量单位。

以前常用的某些单位，如Å，dyn，atm，erg，cal 等为非法定计量单位，从1991年1月1日起废除。

**5. 量纲一的量的 SI 单位**

由式(a)，对于导出量的量纲指数为零的量 GB3101—86称为无量纲量，GB3101—93改称为量纲一的量。例如物理化学中的化学计量数、相对摩尔质量、标准平衡常数、活度因子等等都是量纲一的量。

对于量纲一的量，首先肯定的是它们属于物理量，具有一切物理量所具有的特性；第二，它们是可测量的；第三，可以给出特定的参考量作为其单位；第四，同类量间可以进行加减运算。

按国家标准规定，任何量纲一的量的 SI 单位名称都是汉字数字"一"，符号是阿拉伯数字"1"。

在表示量纲一的量的量值时要注意

(i) 不能使用 ppm(百万分之一)、pphm(亿分之一)、ppb(十亿分之一)等符号，因为它们既不是计量单位的符号，也不是量纲一的量的单位的专门名称。

(ii) 不能用‰代替数字0.001。因为国际上还没有对‰进行标准化。

(iii) 由于百分符号是纯数字，所以称质量(重量)百分或体积百分是无意义的；也不可以在这些符号上加上其他信息，如% $(m/m)$ 或% $(V/V)$，它们的正确表示法应是质量分数或体积分数。

**6. 量和方程式**

在《量和单位》国家标准中包括三种形式的方程式，即量方程式，数值方程式和单位方程式。

(1) 量方程式

量方程式是表示物理量之间的关系。量是与所用单位无关的，因此量的方程式也与单位无关，即无论选用何种单位来表达其中的量都不影响量之间的关系。如摩尔电导率 $\Lambda_m$ 与电导率 $\kappa$、物质的量浓度 $c$ 三者之间的关系为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

如 $\kappa$ 及 $c$ 的单位都选用SI单位的基本单位，即 $S\cdot m^{-1}$ 和 $mol\cdot m^{-3}$，则得到的 $\Lambda_m$ 的单位也必定是SI单位的基本单位所表示的导出单位，即 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。若 $\kappa$ 及 $c$ 的单位选用 $S\cdot cm^{-1}$ 和 $mol\cdot cm^{-3}$，则 $\Lambda_m$ 的单位为 $S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$。因为 $1\ m = 100\ cm$，所以 $1\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1} = 10^4\ S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$。所以没有必要指明量方程式中的物理量的单位。因此，以往旧教材中把 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ 表示成

$$\Lambda_m = \frac{1\ 000\kappa}{c}$$

这种暗指量的单位的量方程不宜使用，否则会造成混乱。

除只包含有物理量符号的量方程之外，还包括(b)这种特殊形式的量方程式，即此种方程式中包含有数值与单位的乘积。

(2) 数值与数值方程式

在表达一个标量时，总要用到数值和单位。标量的数值是该量与单位之比，即式(b)，可表示成

$$\{Q\} = \frac{Q}{[Q]}$$

对于矢量或张量，它在坐标上的分量或者说它的本身的大小，上式也是适用的。

量的数值在物理化学中的表格和坐标图中是大量出现的，在列表时，在表头上说明这些数值时，一是要表明数值表示什么量，此外还要表明用的是什么单位，而且表达时还要符合式(b)的关系。例如，以纯水的饱和蒸气压 $p^*$ ("*"表示纯物质)与热力学温度 $T$ 的关系列表可表示成下表：

水的饱和蒸气压与温度的关系

| $T$/K | $p^*(H_2O)$/Pa | $T$/K | $p^*(H_2O)$/Pa |
|---|---|---|---|
| 303.15 | 4 243 | 353.15 | 47 343 |
| 323.15 | 12 360 | 363.15 | 70 096 |
| 343.15 | 31 157 | 373.15 | 101 325 |

由表可知，$T=373.15$ K 时，$p^*(H_2O)=101\ 325$ Pa，即表头及表格中所列的物理量、单位及纯数间的关系——满足方程式(b)。

再如，在坐标图中表示纯液体的饱和蒸气压 $p^*$ 与温度 $T$ 的关系时，可表示成附图-1。

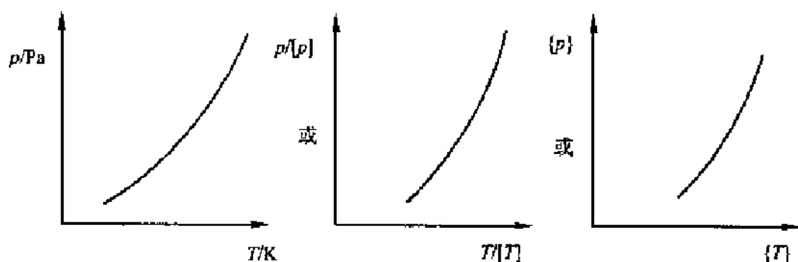



图-1　蒸气压与温度的关系

这是因为从数学来看，纵、横坐标轴都是表示纯数的数轴。当用坐标轴表示物理量时，须将物理量除以其单位化为纯数才可表示在坐标轴上。

此外，指数、对数和三角函数中的变量，都应是纯数或是由量组成的量纲一的组合。例如物理化学中常见的 $\exp(-E_a/RT)$，$\ln(p/p^\ominus)$，$\ln(k/\mathrm{s^{-1}})$，$\sin(n\pi x/a)$ 等等。所以在量方程表示式中及量的数学运算过程中，当对一物理量进行指数、对数或三角函数运算时，对非量纲一的量均需除以其单位化做纯数才行。如，物理化学中常见的一些量方程，可表示成：

$$\mathrm{d}\ln\frac{p}{[p]}/\mathrm{d}T=\Delta_l^g H_m/RT^2 \quad 或 \quad \mathrm{d}\ln\{p\}/\mathrm{d}T=\Delta_l^g H_m/RT^2$$

$$\mathrm{d}\ln\frac{k_A}{[k_A]}/\mathrm{d}T=E_a/RT^2 \quad 或 \quad \mathrm{d}\ln\{k_A\}/\mathrm{d}T=E_a/RT^2$$

$$\ln(p/[p])=-\frac{A}{T/\mathrm{K}}+B \quad 或 \quad \ln\{p\}=-\frac{A}{T/\mathrm{K}}+B$$

$$\ln(k_A/\mathrm{s^{-1}})=-\frac{A}{T/\mathrm{K}}+B \quad 或 \quad \ln\{k_A\}=-\frac{A}{T/\mathrm{K}}+B$$

$$\ln\{T\}+(\gamma-1)\ln\{V\}=常数$$

$$\mu^*(\mathrm{g})=\mu^\ominus(\mathrm{g},T)+RT\ln(p/p^\ominus)$$

对物理量的文字表述，亦须符合量方程式(b)，如说“物质的量为 $n$ mol”、“热力学温度为 TK”都是错误的。因为物理量 $n$ 中已包含单位 mol，$T$ 中已包含单位 K 了，正确的表述应为“物质的量为 $n$”，“热力学温度为 $T$”。

对物理量进行数学运算必须满足量方程(b)，如应用量方程式 $pV=nRT$ 进行运算，若已知组成系统的理想气体物质的量 $n=10$ mol，热力学温度 $T=300$ K，系统所占体积 $V=10$ m$^3$，计算系统的压力 $p=?$

由 $p=\dfrac{nRT}{V}$ 代入数值与单位，得

$$p=\frac{10\ \mathrm{mol}\times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 300\ \mathrm{K}}{10\ \mathrm{m^3}}=2\ 494.2\ \mathrm{Pa}$$

即运算过程中，每一物理量均以数值乘单位代入，总的结果也附合量方程(b)。以上的运算也

可简化为

$$p = \frac{10 \times 8.314 \times 300}{10}\ \mathrm{Pa} = 2\ 494.2\ \mathrm{Pa}$$

如果在量方程中，将其单位加以固定，可得到另一形式的方程式，即数值方程式。

数值方程式只给出数值间的关系而不给出量之间的关系。因此在数值方程式中，一定要指明所用的单位，否则就毫无意义。物理化学的公式中均表示成量方程式的形式，而在对量的数学运算时，有时涉及数值方程式。

(3) 单位方程式

所谓单位方程式就是单位之间的关系式。如表面功 $\delta W_r' = \sigma \mathrm{d}A_s$（量方程式），即在可逆过程中环境对系统做的表面微功比例于系统所增加的表面积 $\mathrm{d}A_s$，而 $\sigma$ 为比例系数，称为表面张力，利用单位方程分析，$\sigma$ 的 SI 单位必为 $\mathrm{J \cdot m^{-2} = N \cdot m \cdot m^{-2} = N \cdot m^{-1}}$，此即单位方程（$\sigma$ 为作用在表面单位长度上的力，这就是把 $\sigma$ 称为表面张力的原因）。

**7. 物理量名称中所用术语的规则**

按 GB3101－93中的附录 A，当一物理量无专门名称时，其名称一般是一个系数、因数或因子、参数或参量、比或比率、常量或常数等术语组合的名称等的命名也作了有关规定，虽不是硬性规定，亦应积极对待，尽力执行。

(1) 系数、因数或因子

在一定条件下，如果量 $A$ 正比于量 $B$，即

$$A = kB$$

(i) 如果量 $A$ 与量 $B$ 有不同量纲，则 $k$ 的称呼用“系数”这一术语(coefficient)。物理化学中常见的有亨利系数、凝固点下降系数、沸点升高系数、反应速率系数等等。

(ii) 如果量 $A$ 和量 $B$ 具有相同的量纲，则 $k$ 的称呼用“因子”这一术语。物理化学中常见的如压缩因子、活度因子、渗透因子等。

(2) 参数或参量，比或比率

量方程式中的某些物理量或物理量的组合可称为参数或参量，如物理化学中常见的范德华参量、临界参量、指[数]前参量等等。

由两个量所得量纲一的商常称为比[率]，如物理化学中的热容比 ($C_p/C_V = \gamma$)。

(3) 常量或常数

一切物理量如在任何情况下均有同一量值，则称为普适常量或普适常数，物理化学中常见的有普适气体常量 $R$、阿伏加德罗常量 $L$、普朗克常量 $h$、玻尔兹曼常量 $k$ 等。

仅在特定条件下保持量值不变或由数字计算得出量值的其他物理量，有时在名称中也含有“常量或常数”这一术语，但不推广扩大使用。如物理化学中仅有“化学反应的标准平衡常数”这一术语。

(4) 常用术语

(i) 形容词“质量[的]”或“比”加在一广度量的名称之前，表示该量被质量除所得之商。物理化学中常见的有质量热容 $c \xlongequal{\mathrm{def}} C/m$、质量体积 $v \xlongequal{\mathrm{def}} V/m$、质量表面 $A_m \xlongequal{\mathrm{def}} A/m$ 等。

(ii) 形容词“体积[的]”加在广度量的名称前时，表示该量被体积除所得之商。如物理化学中常见的体积质量 $\rho \stackrel{\text{def}}{=\!=} m/V$、体积表面 $A_V \stackrel{\text{def}}{=\!=} A/V$ 等。

(iii) 术语“摩尔[的]”加在广度量 $X$ 的名称前时，表示该量被物质的量除所得之商。

对于化学反应的摩尔量 $\Delta_r X_m$，例如反应的摩尔焓 $\Delta_r H_m$，虽然名称中的形容词“摩尔[的]”在形式上与上面所示的形容词相同，但是其含义却不相同，它们是表示反应的 $X$ 变除以反应进度 $\xi$ 变的意义，即

$$\Delta_r X_m = \Delta X/\Delta\xi \quad 或 \quad \Delta_r X_m = dX/d\xi$$

另外，还要注意，“摩尔电导率 $\Lambda_m$”这一量名称中的形容词“摩尔[的]”又有不同的含义，它表示“电导率 $\kappa$ 除以 B 的物质的量浓度”。

**8. 常见的不规范表述(括号内为规范的表述)**

无量纲的量(量纲一的量)；无单位的量(单位为1的量)；普适气体常量 $R$ 的量纲为 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$(普适气体常量 $R$ 的单位为 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)；化学计量数是无单位的纯数(化学计量数是单位为1的量)；摩尔数(物质的量)；相变潜热(相变热，“潜热”及“显热”已废除)；分子量(相对分子质量)；物系或体系(系统)；$T$/℃($T$/K)；$t$/K($t$/℃)；$Q_p$ 为等压热效应($Q_p$ 为等压热，“热效应”一词已废除)；标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^{\ominus}$(标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$)；标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^{\ominus}$(标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}$)；$\Delta\xi = 1$ mol 称为发生了1 mol 反应($\Delta\xi = 1$ mol 称为发生了1 mol 反应进度)；标准状态压力 $p^{\ominus} = 101\ 325$ Pa(标准状态压力 $p^{\ominus} = 100$ kPa)；标准状况压力 $p^{\ominus} = 100$ kPa(标准状况压力 $p^{\ominus} = 101\ 325$ Pa)；水的沸点为100 ℃(水的正常沸点为100 ℃；要区分正常沸点及标准沸点)；物质的摩尔体积 $V_m$ 即是1 mol 物质的体积(物质的摩尔体积 $V_m \stackrel{\text{def}}{=\!=} V/n$)；标准摩尔生成焓定义为由最稳定的单质生成该物质的标准摩尔反应焓[还必须规定生成反应的 $\nu_B = +1$，例如 C(石)+$O_2$(g)=$CO_2$(g)，$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$，2C(石)+2$O_2$(g)=2$CO_2$(g)，$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}$，则 $\Delta_r H_{m,2}^{\ominus} = 2\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$，规定 $\nu_B = +1$，即只有 $\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$ 才定义为 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ ($CO_2$,g)，而 $\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}$ 不能定义为 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ ($CO_2$,g)]；B 的质量百分数为 B%=8%(B 的质量分数 $w_B = 0.08$)；$w_B$ %=80%($w_B$/%)；真实液态混合物中组分 B 的活度系数为 $\gamma_B$[真实液态混合物中组分 B 的活度因子(或系数)为 $f_B$]；物质的量浓度定义为 $c_B = n/V$，式中 $V$ 为溶液的体积(式中 $V$ 为混合物的体积)；范特荷夫等压方程(范特荷夫方程)；几率(概率)；最可几分布(最概然分布)；1摩尔光量子能量又称为1爱因斯坦(作为摩尔能量单位“爱因斯坦”GB 中已废除)；表面过剩量(表面过剩物质的量)；数学上规定凸液面的曲率半径取正值，凹液面的曲率半径取负值(不论曲线凸、凹，数学上定义曲线的曲率半径均为正值，即曲率定义为 $\kappa \stackrel{\text{def}}{=\!=} \dfrac{|y''(x)|}{[1 + y'^2(x)]^{3/2}}$，曲率半径定义为 $r \stackrel{\text{def}}{=\!=} \dfrac{1}{\kappa}$)；胶体溶液(胶体分散系统包括溶胶、胶体电解质溶液、大分子溶液，而溶胶是多相分散系统，不能笼统称呼胶体溶液)；离子淌度(电迁移率)；标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$(标准电极电势 $E^{\ominus}$)；$E^{\ominus}$ (Cu|$Cu^{2+}$)[$E^{\ominus}$ ($Cu^{2+}$|Cu)，对单个的电极符号，界面左侧书写氧化态，右侧书写还原态]；电流密度 $i$(电流密度 $j$)；反应速率系数的量纲是 $[c]^{1-n} \cdot [t]^{-1}$(反应速率系数的单位是 $[c]^{1-n} \cdot [t]^{-1}$)。

# 硕士研究生入学考试物理化学试题选登

（所有试题均以原题照登，编者未进行标准化、规范化处理，各试题中附图的图号为编者所加）

**编者注**：这里收集了15所国内高等学校及科研院、所最近几年的硕士生入学考试物理化学课程试题。由于篇幅所限，本书只选择其中少部分试题分插各章中作为[真题剖析]，给出了[题解]及[剖析]，大部分试题则未给出答案。试题全文选登在这里，其目的是供考生从试题结构、模式、内容深度、覆盖度以及分数分布等方面加以研究与领会，以便从中领悟到各校不同专业本课程硕士生入学考试的内容范围、重点、热点与难点，以利备考。

# 浙 江 大 学

## 一九九八年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 物理化学(甲) 编号 032

注意:答案必须写在答题纸上,否则无效

1. 填空(10%)

(1) 在一热力学过程中 $\Delta H = Q$,成立的条件是(　　)。

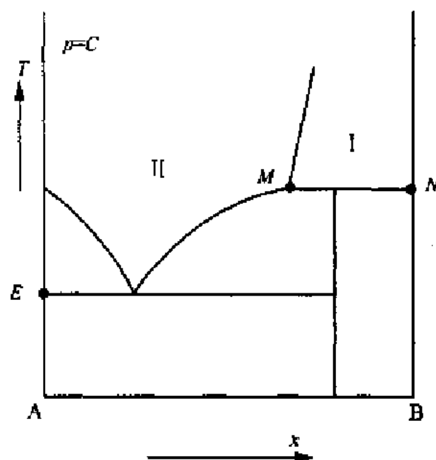
(2) 满足依数性公式的溶液,溶质除了应是非电解质、浓度很稀以外,还应满足(　　)的条件。

(3) 液体被加热时容易暴沸,其原因是(　　)。

(4) 某反应的速度常数 $k = 4.62\times10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$,则反应的半衰期为(　　)。

(5) 电极 $Ag^+|Ag$ 与 $Ag+AgCl|Cl^-$ 的标准电极电位分别为0.799伏和0.222伏,则固体 AgCl 的活度积 $K_{sp} =$(　　)。

2. 根据下边相图填写下表。(8%)




附图-I

| 体系点所在区域 | 体系的相数 | 体系的自由度数 |
|---|---|---|
| I 区 | | |
| I 区 | | |
| $E$ 点 | | |
| $MN$ 线<br>(不含 $M$、$N$ 点) | | |

3. 1 mol 始态为100 ℃,$p^\ominus$ 的水,在一体积合适的真空玻璃瓶中蒸发,最终成为同温同压的水蒸气。某同学根据公式 $dG = Vdp - SdT$ 算得该过程的 $\Delta G = 0$,又认为始态与终态的温度、压力都没变,所以得出“上述过程为可逆过程”的结论,你是否同意这一结论?为什么?(8%)

4. 1 mol 理想气体从273.2 K，101 325 Pa 出发，反抗10 132.5 Pa 的恒定外压绝热膨胀到10 132.5 Pa 的终态，求过程的 $W$ 和 $\Delta U$。(10%)

(已知气体的 $C_{V,m} = 1.5\ R$)

5. 试用熵的概念证明，若将半杯冷水和半杯热水倒在一起，听其自然，不去管它，必定会成为一杯温水；而一杯温水决不会自动地变成半杯热水和半杯冷水。(10%)

6. 已知某单原子理想气体的配分函数为 $q = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}V$，请由此导出该气体的压力 $p$ 及内能 $U$ 的表达式。(10%)。

7. 在298 K 温度下，用电解沉积的办法分离 $Cd^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$，若开始时溶液中 $Cd^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的浓度均为0.1 mol/dm³，两电极在298 K 的标准电极电位分别为－0.403伏和－0.763伏，请通过计算回答：

(1) 哪种金属先在电极上析出?(4%)

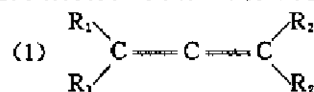
(2) 当第二种金属开始析出时，第一种金属离子的浓度为多大?(8%)

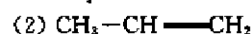
8. 已知 A 和 B 之间发生的反应为二级反应，反应速率常数 $k$ 与温度 $T$ 具有关系 $\ln k = (-7\ 284.4/T) + 27.383$，(时间单位 min，浓度单位 mol/dm³)

(1) 计算该反应的活化能；(6%)

(2) 在283 K 时，若 A 和 B 的初始浓度均为0.006 mol/dm³，求反应的半衰期。(6%)

9. 物质的性质是和其分子的结构密切相关的。具有旋光性的物质，其分子应具有什么样的空间结构特征?判断以下分子是否具有旋光性，并说明为什么?(10%)





10. 试证明，若图形具有2次对称轴及与该2次轴相垂直的镜面，则图形必具有对称中心。(10%)

# 浙　江　大　学

## 一九九八年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目　物理化学(乙)　编号 035

注意:答案必须写在答题纸上,否则无效

一、简答题(30分)

1.怎样才能使真实气体液化?

2.选择不同的能量零点,以下热力学量的数值会否改变?

内能 $U$,焓 $H$,熵 $S$,恒容比热 $C_V$

3.在等温等压不做非体积功的情况下,下面过程中哪些肯定可以自发进行?为什么?

(1) $\Delta H>0, \Delta S>0$　(2) $\Delta H>0, \Delta S<0$　(3) $\Delta H>0, \Delta S=0$

(4) $\Delta H<0, \Delta S>0$　(5) $\Delta H<0, \Delta S<0$　(6) $\Delta H<0, \Delta S=0$

4.化学反应的级数和反应的化学计量系数有什么关系?

5.固体 NaCl、NaCl 水溶液和水蒸气平衡共存时,系统的独立组分数、相数和自由度是多少?

二、计算题

1. 2 mol 乙醇液体,在78.3 ℃,101 325 Pa 下向真空蒸发为此温度和压力的气体,已知汽化热为0.92 kJ·mol$^{-1}$,求这一过程的总熵变(包括体系与环境)(10分)

2. 1 mol 的 HI 在某一温度分解:$2HI(gas) \rightleftharpoons H_2(gas)+I_2(gas)$,平衡常数 $K_p=\frac{1}{36}$,求 HI 的离解度 $\alpha$。(8分)

3.水的汽化热为2.26 kJ·g$^{-1}$,B 物质溶于水后,使水的沸点升高了10 K,试求水溶液中 B 的摩尔分数 $x_B$。(10分)

4. A 和 B 形成理想溶液,在20 ℃时,饱和蒸气压分别为 $p_A^*=80$ kPa,$p_B^*=30$ kPa,如液相组成 $x_A=0.6$,求平衡时气相中 A 的摩尔分数 $y_A$。(8分)

5. 25 ℃时 NaCl、NaOH、$NH_4Cl$ 的无限稀摩尔电导分别为0.012 65、0.024 87、0.014 99 $\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$,试求 $NH_4OH$ 的摩尔电导。(8分)

6. 298 K 时,已知电极反应 $Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu$,$\varphi^\ominus=0.337$ V,而 $Cu^{+}+e^- \longrightarrow Cu$,$\varphi^\ominus=0.521$ V,求电极反应 $Cu^{2+}+e^- \longrightarrow Cu^+$ 的标准电极电位 $\varphi^\ominus$。(8分)

7.反应$2A \longrightarrow P$ 是二级反应,A 消耗1/3的时间和消耗掉2/3的时间相差9秒,求反应半衰期。(8分)

8.已知 NaOCl 分解反应速率常数在25 ℃时,$k=0.009\ 3\ s^{-1}$,在30 ℃时 $k=0.014\ 4\ s^{-1}$,试求在40 ℃时,NaOCl 要用多少时间能分解掉99%?(10分)

# 浙 江 大 学

## 一九九九年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 物理化学(甲) 编号 032

注意:答案必须写在答题纸上,否则无效

(本试卷每题10分)

1. 恒温条件下1 mol某气体由0.03 $m^3$被压缩至0.02 $m^3$,计算气体在该过程中内能的增量:

(1) 假设气体是理想气体;

(2) 假设气体符合方程 $(p+a)V_m = RT$,其中 $a = 14\ 000$ Pa。

2. 在温度和压力分别恒定为298.15 K和101 325 Pa的条件下,若让某化学反应自发进行,则反应体系放热24.08 kJ;若设计一可逆电池装置,使上述反应通过可逆电池来完成,则体系吸热3.22 kJ。

问上述电池在完成以上反应过程中所能做的最大电功为多少?

3. 将1 mol,373.15 K,101 325 Pa的液态水放入真空玻璃瓶内,使蒸发成同温同压的蒸气,试选用合适的判据,判断上述过程是否自发进行。

4. 附图为水的相图(编者注:原试题缺此图)。

(1) 在图上标明各区域(面,线,点)的状态

(2) 从理论上证明图中OA,OB,OC三线必相交于一点。

5. 试说明为什么微小晶体(假设其表面为球形)在溶液中比大粒晶体有更大的溶解度?

6. 光合作用过程中,植物中(pH=7.0)的水在金属酶的作用下被氧化成氧气:$2H_2O - 4e^- \longrightarrow 4H^+ + O_2$,试根据下列电极电位判断,金属酶中的金属离子对有可能是什么?(设 $T = 288$ K)。

| 电 极 | 电极反应 | 标准电极电位(V) |
|---|---|---|
| $OH^-/O_2$ | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$ | 0.40 |
| $H^+/O_2$ | $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | 1.23 |
| $Cu^{2+}/Cu^+$ | $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ | 0.15 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | 0.77 |
| $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ | $Mn^{4+} + 2e^- = Mn^{2+}$ | 1.20 |

7. 对于在同样温度下进行的两个反应

(1) $P \longrightarrow Q$

(2) $M \longrightarrow N$

若两反应指前因子相同($A_1 = A_2$),而反应(1)的活化能大于反应(2)的活化能($E_1 > E_2$),试分析:

① 哪个反应的速度常数 $k$ 受温度的影响较大?

② 能否通过改变温度使 $k_1 > k_2$?

8. 某气体分子核外电子的第一激发态比基态能量高300 kJ·mol$^{-1}$，试计算在1 000 K 温度下，该气体中处于第一激发态的分子所占的百分数。

9.（以下两题中选做一题）

(1) 说明下列 Ca 的各种光谱项符号的含义：$^1S_0$，$^3S_1$，$^3P_2$

(2) 稀土离子一般是三价，但铈易呈四价，铕易呈二价，试由其原子结构加以解释。

10. (1)氢键结合力的本质是什么？

(2) 氢键与范德华引力的最大差异是什么？为什么？

# 浙 江 大 学

## 一九九九年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目 物理化学(乙) 编号 035

注意:答案必须写在答题纸上,否则无效

一、简答题:(40分)

1. 理想气体模型的基本假设是什么?什么情况下真实气体和理想气体性质接近?

2. 增加压力,真实气体就可以液化。这种说法对吗?为什么?

3. 不论孤立(隔离)体系内部发生什么变化,体系内能和熵总是不变。对不对?

4. $NH_4Cl$ 在真空容器中达到解离平衡。体系的独立组分数、相数和自由度各是多少?

5. 化学反应的级数是不是一定是正整数?为什么?

6. 如果反应1的活化能大于反应2的活化能,降低温度对哪个反应有利?为什么?

7. BET 吸附理论和 Langmuir 吸附理论的最基本不同是什么?

8. 0.5法拉第的电量在电解时可以从 $CuSO_4$ 溶液中沉淀出多少克铜?原子量 Cu=64,S=32,O=16

二、0.5摩尔的乙醇在78 ℃和一大气压下向真空蒸发成同温同压的气体,汽化热42.4 kJ/mol。求过程的 $\Delta U$,$\Delta H$,$\Delta F$,$\Delta G$,以及体系和环境的总熵变 $\Delta S$。(10分)

三、27 ℃时密闭容器中充入60 kPa 的 $COCl_2$。加热到527 ℃,$COCl_2$分解,$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$,平衡压力为200 kPa。试求:

1. $COCl_2$的离解度 $\alpha$;

2. 527 ℃时的平衡常数 $K_p$;

3. 该分解反应在527 ℃时的标准反应自由焓 $\Delta G^{\ominus}$。(15分)

四、0 ℃时水的摩尔体积是18.018 ml,冰的摩尔体积是19.625 ml,为使冰点下降0.1度,需增加外压13.3大气压。(1大气压$=1.013\times10^5$ Pa)

1. 求冰在0 ℃时的溶解热 $\Delta H_f$;

2. 求水的凝固点降低常数 $K_f$;

3. 将少量蔗糖溶于水,在一大气压下,冰点下降为−0.40 ℃。求该溶液在100 ℃时的饱和蒸气压。(15分)

五、反应活化能 $E_a=250$ kJ/mol,反应温度从300 K 升高到310 K 速率常数 $k$ 增加多少倍?(10分)

六、银-氯化银电极和甘汞电极组成电池,在25 ℃时电池电动势为0.045 5伏,电池反应 $\Delta H=1.07\times10^4$ J。求

1. 电池电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p$;

2. 恒温可逆放电过程的热效应 $Q$。(10 分)

# 浙　江　大　学

## 一九九九年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目　物理化学(丙)　编号 122

注意：答案必须写在答题纸上，否则无效

一、填空题(每空格2分)

1. 标准燃烧自由焓 $\Delta H^{\ominus}_{c,T}$ 是指：各反应组分在温度 $T$ 条件下的标准态时，______。

2. 10 mol 水在100 ℃、1 atm 下汽化为水蒸气，该条件下水的汽化热为 $\Delta H = 4.06 \times 10^4$ J·$mol^{-1}$，则过程的 $\Delta S =$ ______。

3. 判断此概念的正确性：(若错误，请说明理由)______，所有物系中任何恒温化学反应的熵差，均随温度趋于绝对零度而趋于零。

4. 23 g 乙醇($C_2H_5OH$)溶于500 g 水中，此溶液的密度为0.992 g·$mL^{-1}$，则乙醇的体积摩尔浓度为______。

5. 100 ℃、1 atm 时水的蒸发热为40.67 kJ·$mol^{-1}$，液体水的摩尔体积为18.78 mL，蒸气摩尔体积为30.199 L，100 ℃时大气压力每改变1 mmHg，水的沸点改变______。

6. 试问下列过程 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta F$ 和 $\Delta G$ 哪一个为零：

A. $H_2$和 $O_2$在绝热钢瓶中反应生成 $H_2O$。______

B. 理想气体向真空膨胀。______

7. 分析下列平衡体系中的组分数：

A. 高温下水被分解。______　B. 高温下水被分解，另加一些 $H_2$或 $O_2$。______

8. 可逆电池必须具备的三个条件为：______

9. 反应 $A \longrightarrow B + D$ 中，反应物 A 初始浓度 $c_{A,0} = 1$ mol/L，初速度 $r_{A,0} =$ 0.01 mol/(L·s)，假定该反应为二级，则其速度常数 $k_A$ 为______，半衰期 $t_{1/2}$ 为______。

10. 欲提高卡诺热机效率，保持 $T_1$ 不变升高 $T_2$ 和保持 $T_2$ 不变降低 $T_1$，何为优？______

11. 理想气体从某一始态出发，经绝热可逆压缩或等温可逆压缩到一固定的体积，哪种过程所需的功大______。

12. $n$ mol 理想气体由 $p_1V_1T_1$ 恒温膨胀到 $p_2V_2T_2$，该过程的焓差为______。

二、由 $C_p$、$C_V$ 的定义，推导证明：$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。(14分)

三、反应 $C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$ 在不同温度时测得的 $k$ 值如下，以作图法求此反应的活化能 $E$。(14分)

| 温度(K) | 288.83 | 305.03 | 332.75 | 363.61 |
|---|---|---|---|---|
| $k \times 10^3$($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) | 0.050 3 | 0.368 | 6.71 | 119 |

四、由给定条件，写出电池反应并计算 HgO 在25 ℃时的分解压。(14分)

(1) 电池：Pt，$H_2$(1 atm)|NaOH(aq)|HgO，Hg；$E = 0.926\ 5$ V。

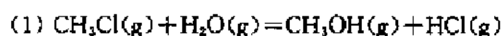
(2) 25 ℃、1 atm 时1 mol 水的生成热 $\Delta H^{\ominus}_f = -68.31$ cal。

(3) 25 ℃时下列物质的摩尔熵值为：(cal·$K^{-1}$)

| HgO | $O_2$ | $H_2O$ | Hg | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 17.5 | 49.02 | 16.75 | 81.5 | 31.23 |

五、1 mol 理想气体在25 ℃时作恒温自由膨胀，体积增至原体积的10倍，求熵差 $\Delta S$；若在相同的始末状态间作恒温可逆膨胀，求其熵差 $\Delta S'$。(14分)

六、600 K 常压时，由 $CH_3Cl$ 和 $H_2O$ 作用生成 $CH_3OH$ 时，$CH_3OH$ 还可以继续分解为 $(CH_3)_2O$，即下列可逆平衡反应同时存在：


(1) $CH_3Cl(g)+H_2O(g)=CH_3OH(g)+HCl(g)$


(2) $2CH_3OH(g)=(CH_3)_2O(g)+H_2O(g)$

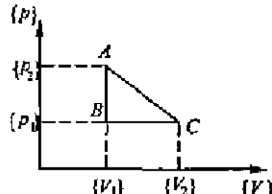
已知该温度下 $K_{p(1)}=0.001\ 54$，$K_{p(2)}=10.6$，现以等摩尔的 $CH_3Cl$ 和 $H_2O$ 开始反应，求 $CH_3Cl$ 的转化率。(14分)

# 华 南 理 工 大 学
# 1999年研究生入学考试《物理化学》试题

试题一.应用化学类:1,3,4,5,6,7,9,10

试题二.化工专业类:1,2,3,4,5,6,8,9,11

1. 如附图-2,1 mol 单原子理想气体从状态 $A$ 出发,沿途经 $ABCA$ 经历一个循环过程。已知:$T_A=536$ K,$p_2=2p_1$,$V_2=2V_1$。求:



附图-2

(1) 过程 $AB$ 的 $Q$、$W$、$\Delta U$;

(2) 过程 $BC$ 的 $Q$、$\Delta S$;

(3) 过程 $CA$ 的 $Q$、$W$、$\Delta G$;(该过程为可逆过程)

(4) 整个过程的 $W$、$\Delta S$、$\Delta G$。(14分)

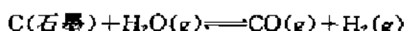
2. 已知甲苯的摩尔质量为$92\times10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$,沸点为383.15 K,平均摩尔汽化焓为33.874 kJ·mol$^{-1}$;苯的摩尔质量为$78\times10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$,沸点为353.15 K,平均摩尔汽化焓为30.03 kJ·mol$^{-1}$。有一含苯100 g 和甲苯200 g 的理想液态混合物,在373.15 K,101.325 kPa 下达气液平衡。求

(1) 373 K 时苯和甲苯的饱和蒸气压;

(2) 平衡时液相和气相的组成;

(3) 由两组分物质形成该理想液态混合物时的混合焓和混合熵?(10分)

3. 将石墨和水各1 mol 放入密闭容器中进行反应



$C(石墨)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+H_2(g)$

在1 000 K 和101.325 kPa 时,测得平衡气体组成 ($y$):$H_2$为0.457 7,$H_2O(g)$为0.084 60。求

(1) 将1 000 K 时反应的 $K_p$ 和 $K_p^\ominus$;

(2) 求1 000 K,110 kPa 时,水的转化率;

(3) 已知 $\Delta_r H_m$ (298 K)为131.8 kJ·mol$^{-1}$并假定其不随温度而变,计算1 200 K反应的 $K_p^\ominus$。(12分)

4. 实验得到镁-硅系统冷却曲线的结果如下:

| Si 的质量百分数 | 0 | 3 | 20 | 37 | 45 | 57 | 70 | 85 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 曲线开始出现折点时的温度 $T$/K | — | — | 1 273 | — | 1 343 | — | 1 423 | 1 563 | — |
| 曲线变成平台时的温度 $T$/K | 924 | 911 | 911 | 1 375 | 1 223 | 1 223 | 1 223 | 1 223 | 1 693 |

(1) 画出此系统的相图,确定镁-硅之间形成的化合物的化学式。在图中标出各区的稳定相,同时指出三相线并计算各区域和三相线的自由度。已知镁和硅的摩尔质量分别为24.3 g·mol$^{-1}$,28.1 g·mol$^{-1}$。

(2) 将含有90%(质量%)硅的溶液5 kg 冷却到刚要接近1 223 K 时,溶液的组成如何?可得到纯硅多少?(12分)

5. 电池 Pt|$H_2$(100 kPa)|$H_2SO_4$(0.5 mol·kg$^{-1}$)|$Hg_2SO_4$(s)|Hg(l)|Pt 在298 K 时的电动势为0.696 0 V，已知该电池的标准电池电动势 $E^{\ominus}=0.615$ V。

(1) 写出正极、负极和电池的反应式。

(2) 计算298 K 时该反应的平衡常数 $K^{\ominus}$ 和吉布斯函数 $\Delta_r G_m$。

(3) 计算298 K 时，$H_2SO_4$(0.5 mol·kg$^{-1}$)水溶液的活度 $a$ ($H_2SO_4$)、离子平均活度 $a_{\pm}$ 及离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。(12分)

6. $N_2$分子在电弧中加热，光谱观察到(通过测量光谱强度得到)了处于第1振动激发态与基态的数目比为 $n_{v=1}/n_{v=0}=0.3$。已知 $N_2$的振动特征温度为4 340 K，试计算：

(1) 该气体的温度。

(2) 振动配分函数 $q_V^0$。(7分)

7. 已知27 ℃和100 ℃时水的饱和蒸气压 $p^*$ 分别为3.529 kPa、101.325 kPa；密度 $\rho$ 分别为$0.997\times10^3$ kg·m$^{-3}$和$0.958\times10^3$ kg·m$^{-3}$；表面张力分别为$7.18\times10^{-2}$ N·m$^{-1}$和$5.89\times10^{-2}$ N·m$^{-1}$；水在100 ℃、101.325 kPa 下的摩尔汽化焓 $\Delta_{vap}H_m$ 为40.67 kJ·mol$^{-1}$。

(1) 在27 ℃时水在某毛细管中上升高度为0.04 m，水和毛细管的接触角为20°，试求该毛细管的半径 $r$。已知 $g=9.80$ N·kg$^{-1}$。

(2) 当毛细管半径 $r=10^{-9}$ m 时，试求27 ℃下水在该毛细管内的饱和蒸气压。注意凹液面的曲率半径为负值。

(3) 外压为101.325 kPa 时，试求 $r=10^{-6}$ m 的毛细管中水的沸腾温度(设水和毛细管的接触角为20°)。(10分)

8. 在301.9 K 时，乙醇水溶液的表面张力 $\sigma$ 可表示为

$$\sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)$$

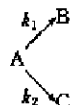
式中 $\sigma_0$ 为纯水的表面张力，$a$ 和 $b$ 均为常数。

(1) 试求出该溶液中乙醇的表面过剩量 $\Gamma$ 和浓度 $c$ 的关系。

(2) 实验测得 $a=0.019\ 1$ N·m$^{-1}$，$b=1.461$ dm$^3$·mol$^{-1}$，试求 $c=0.500$ mol·dm$^{-3}$时的表面过剩量。

(3) 当乙醇浓度足够大达到 $bc\gg1$ 时，表面过剩 $\Gamma_\infty$ 应为多少？假设此时表面上的吸附为单分子层吸附，试计算在液面上每个乙醇分子的截面积。已知阿伏加德罗常数 $L=6.023\times10^{23}$ mol$^{-1}$。(10分)

9. 某一级平行反应如下所示，其中主反应生成 B，副反应生成 C。




(1) 若副反应可忽略，800 K 时 A 反应掉一半所需时间为138.6 s，求 A 反应掉99%所需的时间。

(2) 若副反应不可忽略(以下各问同此条件)，800 K 时，A 反应掉99%所需时间为837 s，求 $(k_1+k_2)$。

(3) 若已知800 K 时 $k_1=4.7\times10^{-3}$ s$^{-1}$，求 $k_2$ 及产物分布 $c_B/c_C$。

(4) 若800 K 时两反应的指前因子相同，活化能 $E_1 = 80\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，求 $E_2$。

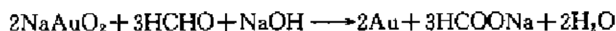
(5) 在同一坐标上绘出两平行反应的 $\ln k/[k] \sim 1/T$ 示意图，若需提高主反应的产率，反应温度是降温还是升温好，为什么？

(6) 试导出表观活化能与各基元反应活化能的关系式，并求活化能。(15分)

10. (1) 在碱溶液中用 HCHO 还原 $HAuCl_4$ 制备金溶胶，反应为：



$HAuCl_4 + 5NaOH \longrightarrow NaAuO_2 + 4NaCl + 3H_2O$



$2NaAuO_2 + 3HCHO + NaOH \longrightarrow 2Au + 3HCOONa + 2H_2O$

已知 $NaAuO_2$ 是稳定剂，写出胶团结构式，并指明其电泳方向。

(2) 由于有浓度梯度，粒子因热运动而产生扩散，若298 K 时上述溶胶的扩散系数 $D = 1.04 \times 10^{-10}\ \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$，求1秒钟内由于布朗运动粒子沿 $x$ 轴方向的平均位移 $x$。

(3) 油酸、水和少量皂液形成半径为$10^{-7}$ m 的水包油乳状液，界面积增加300 $\mathrm{m^2}$，已知油酸与水的界面张力为$2.29 \times 10^{-2}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，加入皂液后界面张力降为$3.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$。求界面吉布斯自由能降低了多少？并解释此乳状液稳定的原因。(10分)

# 华 南 理 工 大 学

## 2000年攻读硕士学位研究生入学考试《物理化学》试题

（适用专业：应用化学、制糖工程）

1. 将0.010 $dm^3$，0.02 $mol\cdot dm^{-3}$的$AgNO_3$溶液，缓慢地加入到0.1 $dm^3$，0.005 $mol\cdot dm^{-3}$的KCl溶液中，可得到AgCl溶胶。

A. 写出胶团结构的表示式；

B. 指出胶体粒子电泳的方向；

C. 若加入$NaNO_3$、$Ca(NO_3)_2$、$Fe(NO_3)_3$使溶胶聚沉，何者的聚沉能力最强。（10分）

2. 293 K时，苯的表面张力为$28.9\times10^{-3}$ $N\cdot m^{-1}$，密度为879 $kg\cdot m^{-3}$，苯的正常沸点为354.5 K，汽化热为33.9 $kJ\cdot mol^{-1}$（可视为常数）。求293 K时半径为$10^{-6}$ m的苯的雾滴（球形）的饱和蒸气压。（10分）。

3. 反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ 的速率常数和平衡常数$K$（无量纲）与温度的关系如下：

$$\lg(k_{-1}/s^{-1}) = -4\,000(T/K) + 8.0$$

$$\lg K = 2\,000(T/K) - 4.0$$

计算：

A. 正、逆反应的级数；

B. 反应的内能变$\Delta_r U$及正、逆反应的活化能；

C. 若$c_{A,0}=0.5$ $mol\cdot dm^{-3}$，$c_{B,0}=0$，计算400 K时反应10 s后各组分的浓度。（12分）

4. 298 K时，电池$Hg(l)|HgCl_2(s)|HCl(a)|Cl_2(g, p^\ominus)|Pt$的电动势及它的温度系数分别为1.092 V和$9.427\times10^{-4}$ $V\cdot K^{-1}$。

A. 写出电极反应及电池反应。

B. 求电池反应的$\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$及$Q_{r,m}$。

C. 比较该反应在可逆电池中及在通常反应条件（298 K，$p^\ominus$下热反应）下进行时的热效应。（14分）

5. 苯的正常沸点为353 K，摩尔汽化焓为30.77 $kJ\cdot mol^{-1}$，现将353 K，标准压力下的1摩尔液态苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气（设为理想气体）。

A. 计算该过程苯吸收的热量和做的功；

B. 求过程的$\Delta G$和$\Delta S$；

C. 求环境的熵变；

D. 可以使用何种判据判断过程的性质。（12分）

6. 有关金刚石和石墨在298 K时的热力学数据如下表所示：

| | 金刚石 | 石 墨 |
|---|---|---|
| $\Delta_c H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$ | −395.3 | −393.4 |
| $S_m^\ominus/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$ | 2.43 | 5.69 |
| 密度/$(kg\cdot dm^{-3})$ | 3.513 | 2.260 |

求：A. 298 K时，由石墨转化为金刚石的$\Delta_r G_m^{\ominus}$；

B. 298 K时，由石墨转化为金刚石的最小压力。(10分)

7. 已知$H_2$分子的摩尔质量$M$、转动特征温度$\Theta_r$、振动特征温度$\Theta_v$分别为$2.0\times10^{-3}$ kg·mol$^{-1}$、85.4 K、6 100 K。在温度298.15 K时，试分别计算：

A. 运动在1 m$^3$立方体盒子的$H_2$分子平动配分函数。

B. $H_2$分子的转动配分函数。

C. $H_2$分子的振动配分函数$q_v^0$。

D. 处于第一振动激发态与振动基态的粒子数之比。

已知$k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$，$h=6.626\times10^{-34}$ J·s，$L=6.022\times10^{23}$ mol$^{-1}$。(10分)

8. 已知288.15 K时纯水的饱和蒸气压力为1 705 Pa，现将1 mol NaOH溶解在4.559 mol水中，测得该溶液的饱和蒸气压为596.5 Pa，求：

A. 溶液中水的活度；

B. 在纯水中和在溶液中，水的化学势的差值。(10分)

9. 对$MnO$-$Fe_2O_3$二组分系统，已知$MnO$和$Fe_2O_3$的熔点分别为1 785 ℃和1 370 ℃；在1 430 ℃时，含有40%和70% $Fe_2O_3$(质量%)两固溶体间发生转熔变化，与其平衡的液相组成为85% $Fe_2O_3$；在1 200 ℃，两个固溶体的组成为36% $Fe_2O_3$和74% $Fe_2O_3$。

A. 试绘制出该系统的相图；

B. 指出各个区域和三相线对应的相态和自由度；

C. 当一含74% $Fe_2O_3$的二相组分系统，由1 650 ℃缓慢冷却至1 100 ℃时，作出冷却曲线，简述其相态的变化；

D. 当一含74% $Fe_2O_3$的二相组分系统，由1 650 ℃缓慢冷却无限接近1 430 ℃，试分析此时各相的组成和质量，假设系统的总质量为1 kg。(12分)

# 哈 尔 滨 工 业 大 学

## 一九九九年研究生考试试题

考试科目：物理化学　　报考专业：应用化学、环境工程、材料物理与化学

说明：

1. 不必抄题，但要标明题号
2. 各题答案必须写在答卷纸上，写在试题上无效
3. 可用一般计算器进行运算
4. 气体可视为理想气体。

一、填空(本题10分)

1. 2 mol 理想气体($\bar{C}_{V,m}=2.5R$)由300 K、400 kPa 绝热可逆膨胀至200 kPa、246 K，此过程的 $\Delta S$ 为(　　)$J\cdot K^{-1}$，$\Delta H$ 为(　　)J。

2. 在恒熵(应为恒温—编者注)恒容不做非体积功的封闭体系里，当热力学函数(　　)达到最(　　)值的状态就是平衡状态。

3. 溶液中含 KCl 浓度为0.01 $mol\cdot kg^{-1}$和 $BaCl_2$浓度为0.02 $mol\cdot kg^{-1}$，则该溶液的离子强度为(　　) $mol\cdot kg^{-1}$。

4. 氧气在某固体表面上吸附，温度400 K 时进行得较慢，但在350 K 时进行得更慢，这个吸附过程主要是(　　)吸附。

5. 胶体粒子在电场中作定向移动现象称(　　)，而分散介质在电场中作定向运动的现象称为(　　)。

二、回答下列问题(28分)

1. 将一玻璃球放入真空容器中，球中已封入1摩尔水(101 325 Pa，100 ℃)，真空容器的内部恰好容纳1 摩尔水蒸气(101 325 Pa，100 ℃)，保持整个体系的温度为100 ℃不变，将小球击破后水全部汽化为水蒸气，这个过程的 $\Delta U$、$\Delta S$、$\Delta F$、$\Delta G$ 各为若干?设水在101 325 Pa，100 ℃时的摩尔汽化热为 $a$，小球体积与真空容器体积相比可忽略不计，水蒸气可视为理想气体，这个过程是自发过程吗?用哪一个热力学函数作判据?

2. 对于任一恒温、恒容的气相反应，惰性组分加入对反应物的转化率 $\alpha$ 有无影响?为什么?

3. 恒温恒压条件下，饱和氯化钠水溶液其自由度为多少?往该体系中加入 NaCl 固体是否会影响溶解度?

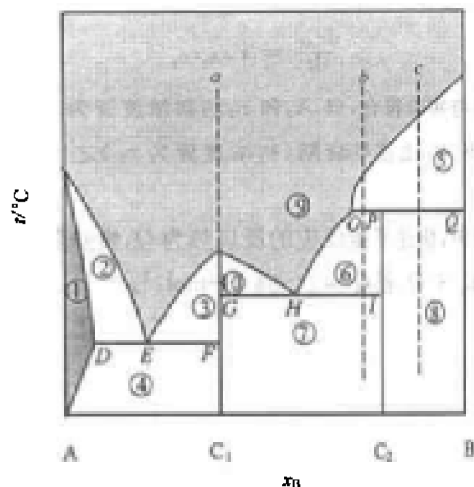
4. 在实验室中，测定电池电动势的常用方法是什么?指出主要仪器和设备，并说明可逆电池电动势测定的应用?

5. 在两支水平放置的毛细管中间皆放有一段液体如附图-3所示。附图-3(a)管中的液体对管的内壁完全润湿；附图-3(b)管中的液体对管的内壁完全不润湿。若管在两管的右端加热时，管内的液体各向哪一端流动?为什么?

三、(10分) A-B 二组分凝聚体系相图如附图-4所示，写出各相区的稳定相，各三相线上的相平衡关系，分别画出 $a$,$b$,$c$ 各点的步冷曲线形状，并标出冷却过程的相变化情况。




附图-3




附图-4

四、(10分) 1 mol 氢气(假定为理想气体)由100 ℃,404 kPa 膨胀到25 ℃,101 kPa,已知298.15 K 时氢气的 $S_m^{\ominus}=130.58\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,求 $\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$,如果 $\Delta G<0$ 可否判断为不可逆过程?

五、(10分) 在1 500 K 下,金属 Ni 上存在总压力101.325 kPa 的 $CO(g)$ 和 $CO_2(g)$ 混合气体,可能进行的反应为:


$$Ni(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons NiO(s)+CO(g)$$

为了不使 Ni(s) 被氧化,在上述混合气体中 $CO_2(g)$ 的分压力 $p(CO_2)$ 不得大于多大的压力?已知下列反应的 $\Delta G_m^{\ominus}$ 与 $T$ 关系为

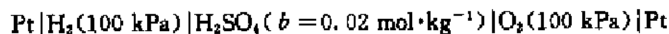

$$2Ni(s)+O_2(g)\longrightarrow 2NiO(s)\quad \Delta G_{m,1}^{\ominus}=-489.1+0.191\,7\,T/K$$


$$2C(石墨)+O_2(g)\longrightarrow 2CO(g)\quad \Delta G_{m,2}^{\ominus}=-223.0-0.175\,3\,T/K$$


$$C(石墨)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)\quad \Delta G_{m,3}^{\ominus}=-394.0-0.84\times10^{-3}T/K$$

$\Delta G_m^{\ominus}$ 的单位为 $kJ\cdot mol^{-1}$。

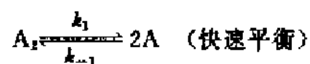
六、(10分)已知25 ℃时,纯水的摩尔体积 $V_m^*(H_2O)=18.053\times10^{-6}\ m^3\cdot mol^{-1}$,饱和蒸气压 $p^*(H_2O)=3.164\,2\ kPa$,反应 $2H_2O(g)\rightleftharpoons 2H_2(g)+O_2(g)$ 的标准平衡常数 $K^{\ominus}=8.092\,5\times10^{-81}$,试求下列电池在25 ℃时的电动势为若干?


$$Pt|H_2(100\ kPa)|H_2SO_4(b=0.02\ mol\cdot kg^{-1})|O_2(100\ kPa)|Pt$$

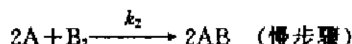
七、(7分) 273 K 时,用木炭吸附 CO 气体,当 CO 平衡分压分别为24.0 kPa,41.2 kPa 时,对应的平衡吸附量为 $5.567\times10^{-3}\ dm^3\cdot kg^{-1}$,$8.668\times10^{-3}\ dm^3\cdot kg^{-1}$,设该吸附服从朗缪尔公

式，试计算当固体表面覆盖率达0.9时，CO的平衡分压是多少？

八、(15分) $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ 的反应历程如下：



$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A$ （快速平衡）



$2A+B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$ （慢步骤）

(1) 试证明：由此历程推导的速率方程为

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k' c_{A_2} c_{B_2}$$

(2) 若上述速率方程与实验符合，且$A_2$和$B_2$的初浓度皆为$c_0$，试证明半衰期$t_{1/2} = \frac{1}{k'c_0}$。

(3) 若300 K和320 K时，上述半衰期(初浓度皆为$c_0$)之比为10∶1，求此反应的活化能$E_a$。

(4) 若上述反应历程中，快速平衡反应的反应热为$Q$，慢步骤的活化能为$E_2$，总反应的活化能为$E_a$。试证明$E_a = E_2 + Q$。若$Q = 41.84\ \text{kJ·mol}^{-1}$。

# 哈尔滨工业大学

## 二〇〇〇年研究生考试试题

考试科目：物理化学　报考专业：应用化学、环境工程、材料物理与化学等专业

答题请写到答题纸上

一、填空（10分）

1. 已知1 000 K时，反应$\frac{1}{2}C(s)+\frac{1}{2}CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$的$K_1^\ominus=1.318$，$2C(s)+O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$的$K_2^\ominus=22.37\times10^{40}$，$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ 的$K_3^\ominus=$（　　）。

2. 偏摩尔熵的定义式为（　　）。

3. 甲醇-乙醇，乙醇-水，水-盐酸三组溶液中，可看成理想溶液的是（　　）溶液。

4. 克拉珀龙-克劳修斯方程的适用条件为（　　）。

5. 习惯上，人们把那些加入（　　）就能显著（　　）溶液表面张力的物质，称为（　　）。

6. 在典型的复杂反应中，平行反应的速率控制步骤为（　　），连续反应的速率控制步骤为（　　）。

7. 反应$Ba(CNS)_2+K_2SO_4 \longrightarrow 2KCNS+BaSO_4\downarrow$，在$Ba(CNS)_2$过量的情况下，生成$BaSO_4$溶胶，胶粒电性为（　　），胶团的结构式为（　　）。

二、选择填空（本题10分）

1. 当理想气体反抗一定的压力作绝热膨胀时，则（　　）。

　(1) 内能总是减少　　(2) 内能总是增加

　(3) 焓总是增加　　(4) 焓总是不变

2. 电导测定在实验室或实际生产中被广泛应用，但下列题中哪个却是不能通过电导测定得以解决的?（　　）。

　(1) 求难溶盐的溶解度　　(2) 求弱电解质的电离度

　(3) 求平均活度系数　　(4) 测电解质溶液的浓度

3. 对物理吸附，下面哪一条描述不正确?（　　）

　(1) 吸附力为范德华力，一般不具选择性

　(2) 吸附层可以是单分子层或多分子层

　(3) 吸附热较小

　(4) 吸附速率较低

4. 设有理想气体$A(g)+B(g) \longrightarrow C(g)$在温度$T$，体积$V$的容器中，三个组分的分压分别为$p_A, p_B, p_C$时达到平衡，如果在$T, V$恒定时，注入$n_D$摩尔的惰性组分D(g)则平衡将（　　）。

　(1) 向右移动　(2) 向左移动　(3) 不移动　(4) 不能确定

5. 在25 ℃时，0.01 $mol\cdot kg^{-1}$糖水的渗透压力为$\Pi_1$，0.01 $mol\cdot kg^{-1}$食盐水的渗透压为$\Pi_2$，则（　　）。

　(1) $\Pi_1>\Pi_2$　(2) $\Pi_1=\Pi_2$　(3) $\Pi_1<\Pi_2$　(4) 无法比较

6. 活化能的物理意义是什么?温度对活化能有无影响?在催化反应中,催化剂的存在对活化能有无影响?说明理由。

7. 胶体体系的主要特征是什么?胶体体系能在一定程度上稳定存在的主要原因是什么?

三、回答下列问题(本题23分)

1. 一个体系经绝热可逆过程由始态 A 变至终态 B,是否可以经绝热不可逆过程,由 B 返回至 A 态,为什么?

2. 反应的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 有何不同?

3. 用学到的物理化学知识解释下面现象的基本原理。

(1) 人工降雨

(2) 喷洒农药时,为何常常要在药液中加入表面活性剂?

4. 用盐桥清除液体接界电势的原理是什么?

5. 催化反应与非催化反应相比,催化反应有哪些特点?催化剂能加速反应的本质是什么?

6. 在稀溶液中,沸点升高,凝固点下降和渗透压现象等依数性质出于同一原因,这个原因是什么?能否把它们的计算公式用同一式子联系起来。

7. 写出由 KI 和过量 $AgNO_3$ 制备 AgI 憎液溶胶的胶团结构,并指明胶核、胶粒、紧密层、扩散层。

四、氯化钾和氯钽酸钾形成稳定化合物 $KCl \cdot K_2TaCl_7$,其熔点为758 ℃,在 KCl 的摩尔分数为0.2和0.8时分别与 KCl 和 $K_2TaCl_7$ 形成两个低共熔体,其熔点均为700 ℃,KCl 熔点为770 ℃,$K_2TaCl_7$ 熔点为726 ℃,试回答:

(1) 绘出 KCl 和 $K_2TaCl_7$ 体系相图(示意图);

(2) 标明相图各区的相态;

(3) 应用相律说明该体系的低共熔点的自由度数。(本题7分)

五、对下面电池

$Pt|Cl_2(g, p^{\ominus})|HCl(0.1\ mol/L)|AgCl(s)|Ag(s)$

已知:AgCl(s)在25 ℃的标准生成焓是$-126.9\ kJ \cdot mol^{-1}$。

Ag (s)、AgCl(s)和 $Cl_2(g)$在25 ℃的标准熵分别为42.66,96.01,222.7 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,试计算25 ℃时

(1) 要求写出电极反应、电池反应;

(2) 电池的电动势 $E^{\ominus}$;

(3) 电池可逆操作时,分解1 mol AgCl(s)的热效应;

(4) 电池电动势的温度系数;

(5) AgCl(s)的分解压。(本题15分)

六、$N_2O_5(g)$的分解反应为 $N_2O_5(g) \Longrightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$,其反应速率常数 $k = 4.8 \times 10^{-4}$秒$^{-1}$。

(1) 求该反应的半衰期。

(2) 若初始压力为50 kPa,问10分钟后总压力为多少?(本题10分)

七、已知硝基苯 $C_6H_5NO_2(l)$,在正常沸点483 K 时的摩尔蒸发焓为40.75 $kJ \cdot mol^{-1}$,试

求：

(1) 1 mol 硝基苯在483 K，101 325 kPa 等温等压完全汽化过程的 $W$、$Q$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$。

(2) 1 mol 硝基苯在483 K，130 kPa 下，等温等压完全汽化过程的 $\Delta G$，并判断该过程能否自动进行？(本题10分)

八、将丁烯脱氢制取丁二烯的反应如下：



$C_4H_8(g) \longrightarrow C_4H_6(g) + H_2(g)$

各物质在298 K 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 和 $S_m^{\ominus}$ 的数值如下：

| | $C_4H_8(g)$ | $C_4H_6(g)$ | $H_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^{\ominus}$ /(kJ·mol$^{-1}$) | −0.125 | 110.06 | 0 |
| $S_m^{\ominus}$ /(J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$) | 305.3 | 278.5 | 130.6 |

(1) 计算该反应298 K 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

(2) 计算该反应298 K 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$。

(3) 计算该反应830 K 的 $K^{\ominus}$ (假定此反应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度变化)。

(4) 为提高丁烯的转化率，在反应时加入惰性气体水蒸气。若反应开始时丁烯与水蒸气的物质的量之比为1∶15，反应在830 K，202.65 kPa 的条件下进行，$C_4H_8(g)$的平衡转化率为多少？(本题15分)

# 东 北 大 学

## 一九九九年攻读硕士学位研究生物化试题

（ 月 日 午）

物理化学试题

一、(14分)

1. 将一定量的某纯液体在常压下加热，讨论在加热过程中体系性质 $U$、$H$、$S$、$G$ 是否都升高？为什么？

2. 一摩尔氧在20 ℃，1 013 kPa 条件下进行恒压绝热膨胀至101.3 kPa，计算过程 $Q$、$W$ 及体系 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$。(设气体为理想气体)。

二、(14分)

1. 已知某液体饱和蒸气压与温度关系可用下式表示：

$$\lg(p/\mathrm{Pa}) = -\frac{6\ 163\ \mathrm{K}}{T} + 10.233$$

计算该液体的正常沸点及蒸发热。

2. 工业上用 $CH_3OH$ 和空气的混合物通过银催化剂制取甲醛，反应温度为227 ℃，压力为101.3 kPa，在反应过程中银会渐渐失去光泽，有一部分成粉状、试利用下列数据判断是否银被氧化成 $Ag_2O$？设 $O_2$ 在混合气体中的含量为21%。

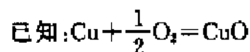
$\Delta_f H^\ominus(Ag_2O, 298) = -30\ 585$ J/mol

$S^\ominus(Ag_2O, 298) = 121.7$ J/(mol·K)　　$S^\ominus(O_2) = 207$ J/(mol·K)

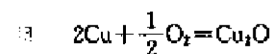
$S^\ominus(Ag, 298) = 42.7$ J/(mol·K)　　$C_p(Ag_2O) = 65.7$ J/(mol·K)

$C_p(Ag) = 26.8$ J/(mol·K)　　$C_p(O_2) = 31.4$ J/(mol·K)

三、(10分)



已知：$Cu + \frac{1}{2}O_2 = CuO$　　$\Delta G_1^\ominus = -155\ 850 + 44.26T$



$2Cu + \frac{1}{2}O_2 = Cu_2O$　　$\Delta G_2^\ominus = -170\ 290 + 77.27T$

1. 当 Cu 过量时，高温下是 CuO 稳定还是 $Cu_2O$ 稳定？两种氧化物共存的温度是多少？

2. 1 000 K，空气中是 CuO 稳定还是 $Cu_2O$ 稳定？

四、(12分)

80 ℃纯苯的蒸气压100.4 kPa，纯甲苯的蒸气压38.7 kPa。今有苯-甲苯的气-液混合物，在80 ℃时气相中苯的摩尔分数为 $y$(苯)=0.30。

1. 设苯和甲苯形成理想溶液，计算液相中苯的浓度。

2. 设气相总压为45.2 kPa，苯和甲苯形成实际溶液，计算液相中苯的活度及活度系数，指明活度标准态。

3. 计算形成一摩尔实际溶液过程中的 $\Delta G_{mix}$。

五、(13分)

1. 将固体 $NH_4HS$ 引入一真空容器中使 $NH_4HS$ 分解并达平衡。



$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$

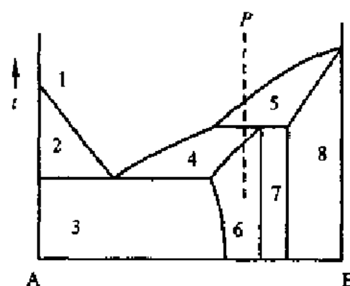
计算独立组分数 $K$ 及自由度数 $f$。

2. A-B 二元系平衡相图如附图-5

① 标平衡相区；

② 写三相线上的反应；

③ 画 $P$ 点步冷曲线。




附图-5

六、(9分)

1. 简述过冷液体和过饱和溶液产生的原因。

3. 煤块较难点燃，但煤粉却很容易着火，甚至会引起爆炸。简述这种现象的动力学原因及热力学原因。

七、(14分)

1. 氯乙烯的热分解为一级反应。在378 ℃半衰期为363 min，在480 ℃半衰期为262 min，求378 ℃和480 ℃分解75%所需的时间及活化能。

2. 反应 A＋2B ⟶ 3D 在25 ℃时的动力学数据如下，请根据数据确定速率定律，即 $\frac{dc_D}{dt}$ 与反应物浓度的关系式。

| $c_A$ /(mol·dm⁻³) | $c_B$ /(mol·dm⁻³) | $\frac{dc_D}{dt}$ /(mol·dm⁻³·min⁻¹) |
|---|---|---|
| 0.10 | 0.10 | 0.000 1 |
| 0.20 | 0.10 | 0.000 4 |
| 0.20 | 0.05 | 0.000 2 |

八、(14分)

1. 选择填空

(a) 电极上有电流通过时，电极电势偏离平衡电极电势的现象称为电极的(　　)。

(b) 某一电流密度下，$\eta = |\varphi - \varphi_r|$ 称为(　　)。

A. 阴极极化　　B. 极化　　C. 过电势　　D. 阳极极化

2. 25 ℃时电极 $Ag, Ag_2O|OH^-$ 的 $\varphi^\ominus = 0.34$ V；$Pt, O_2|OH^-$ 的 $\varphi^\ominus = 0.401$ V。请写出由上述两个电极组成的电池符号、电池反应，并计算电池的 $E^\ominus$ 及 $4\Delta G^\ominus$ (298)。

3. 计算氧压为1 013 kPa，25℃时，上述电池的电动势。

# 中 国 科 学 技 术 大 学

## 一九九九年招收硕士学位研究生入学考试试卷

试题名称： 物理化学

**选择题部分** （共五题，每题2分）

(1) 1 mol 理想气体在100 ℃作如下等温膨胀变化：初态体积25 $dm^3$，终态体积100 $dm^3$。先在外压恒定为体积等于50 $dm^3$时的压力下膨胀到50 $dm^3$，再在外压恒定为终态压力下膨胀到100 $dm^3$，整个变化所做膨胀功为(　　)。

(A)3 101 J　　(B) 5 724 J　　(C)2 573 J　　(D)4 208 J

(2) 373.15 K 和 $p^\ominus$ 下，水的蒸发潜热为40.7 $kJ\cdot mol^{-1}$，1 mol 水的体积为18.8 $cm^3$，1 mol 水蒸汽的体积为30 200 $cm^3$，在该条件下1 mol 水蒸发为水蒸汽的 $\Delta U$ 为(　　)。

(A)45.2 kJ　　(B)40.7 kJ　　(C)37.6 kJ　　(D)52.5 kJ

(3) 373.15 K 和 $p^\ominus$ 下，1 mol 水向真空汽化膨胀为373.15 K 和 $p^\ominus$ 的水蒸汽，则该变化的 $\Delta G$ 为(　　)。

(A) 40.7 kJ　　(B) 52.5 kJ　　(C) 37.6 kJ　　(D) 0

(4) 用界面移动法测定 $H^+$ 离子的迁移率(淌度)，在历时750秒后，界面移动了4.0 cm，迁移管两极之间的距离为9.6 cm，电位差为16.0 V，设电场是均匀的，$H^+$ 离子的迁移率为(　　)。

(A) $3.2\times10^{-7}\ m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$　　(B) $5.8\times10^{-7}\ m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$

(C) $8.5\times10^{-4}\ m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$　　(D) $3.2\times10^{-5}\ m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$

(5) 在稀的砷酸溶液中通入 $H_2S$ 制备硫化砷($As_2S_3$)溶胶，该溶胶稳定剂是 $H_2S$，则其胶团的结构式是(　　)。

(A) $[(As_2S_3)_m \cdot nH^+, (n-x)HS^-]^{x+} \cdot xHS^-$

(B) $[(As_2S_3)_m \cdot nHS^+, (n-x)H^-]^{x-} \cdot xH^+$

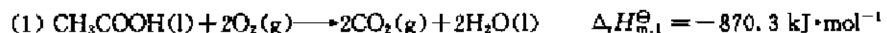
(C) $[(As_2S_3)_m \cdot nH^+, (n-x)HS^-]^{x-} \cdot xHS^-$

(D) $[(As_2S_3)_m \cdot nHS^-, (n-x)H^+]^{x+} \cdot xHS^+$

**计算题部分**

1. (9分)

温度与压力分别为298.15 K，$p^\ominus$ 时，已知下列反应的热效应：



(1) $CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$　　$\Delta_r H^\ominus_{m,1} = -870.3\ kJ\cdot mol^{-1}$



(2) $C(石墨) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$　　$\Delta_r H^\ominus_{m,2} = -393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$



(3) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$　　$\Delta_r H^\ominus_{m,3} = -285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

求反应 $2C(石墨) + 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CH_3COOH(l)$ 的摩尔焓变 $\Delta_r H^\ominus_m$ = ?

2. (10分)

试应用麦克斯韦(Maxwell)关系式证明理想气体的内能与体积无关，而仅是温度的函数 $\left[即\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0\right]$；而范德华(van der Waals)气体的内能随体积的增大而增加

$\left[\text{即}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0\right]$。

3.（10分）

已知25 ℃时，液态水的饱和蒸气压为3 167 Pa，试计算25 ℃、$p^{\ominus}$ 时，1 mol 过冷水蒸气变为同温同压下液态水的 $\Delta G$，并判断该变化是否自发。已知液态水的摩尔体积 $V_m(\mathrm{l}) = 1.807 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$。

4.（10分）

苯的正常沸点为80.1 ℃，在100 g 苯中加入13.76 g 联苯 $C_6H_5-C_6H_5$ 之后，苯的沸点升至82.4 ℃。已知苯与联苯的摩尔质量分别为 $M$(苯)$=78.108\times10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$ 与 $M$(联苯)$=154.2\times10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$。求：(1) 苯的沸点升高常数；(2) 苯的蒸发热 $\Delta_l^g H_m^{\ominus}$。

5.（9分）

硝基苯和水组成完全不互溶二组分混合液。在 $p^{\ominus}$ 下，其沸腾温度为99 ℃。已知99 ℃时水的蒸气压为97.709 kPa。水与硝基苯的摩尔质量分别为 $M$(水)$=18.016\times10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$ 与 $M$(硝)$=123.11\times10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$。若将硝基苯进行水蒸气蒸馏，试求馏出物中硝基苯所占质量百分数。

6.（9分）

已知反应



$(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$

在457.4 K 时，$K_p^{\ominus}=0.36$，本反应的 $\Delta_r C_p = 0$，$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = 6.150\times10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$，试求500 K 时的 $K_p^{\ominus}$。

7.（9分）

设有某气体 A，其分子的最低能级是非简并的，取分子的基态作为能量零点。相邻能级的能量为 $\varepsilon$，其统计权重为2，忽略更高能级，

(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式；

(2) 设 $\varepsilon = kT$，求出相邻两能级上最可几分子数之比 $N_1/N_0$ 的值；

(3) 设 $\varepsilon = kT$，试计算1 mol 该气体的平均能量为多少？($T = 298.15$ K)。

8.（6分）

下列电池



$\mathrm{Pt, H_2}(p_1)\,|\,\mathrm{HCl}(m)\,|\,\mathrm{H_2}(p_2),\mathrm{Pt}$ (1)

设氢气符合状态方程 $pV_m = RT + \alpha p$，式中 $\alpha = 1.481\times10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$，且与温度、压力无关。当氢气的压力 $p_1 = 20.0\times p^{\ominus}$，$p_2 = p^{\ominus}$ 时，

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 计算电池在温度为293.15 K 时的电动势；

(3) 温度恒定为293.15 K，发生1 mol (1)中写出的电池反应，其可逆热效应 $Q_{R,m}$ 是多少？

9.（6分）

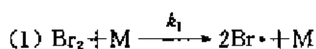
298.15 K 时，有一含 $Zn^{2+}$ 与 $Cd^{2+}$ 的、浓度都为0.10 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 的中性溶液(pH=7)，用 Pt 电极电解，已知 $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+},Zn} = -0.763$ V，$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+},Cd} = -0.403$ V，氢气的超电势 $\eta_{H_2} = 0.6$ V，Zn 与 Cd 的超电势忽略不计，

(1) 哪种金属首先在阴极上析出?为什么?

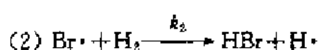
(2) 第二种金属刚析出时,首先析出金属的浓度是多少?

10. (9分)

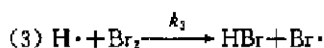
气相反应 $H_2(g)+Br_2(g) \xrightarrow{k} 2HBr(g)$的反应历程(基元反应)为:



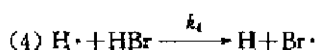
(1) $Br_2+M \xrightarrow{k_1} 2Br\cdot+M$



(2) $Br\cdot+H_2 \xrightarrow{k_2} HBr+H\cdot$



(3) $H\cdot+Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr+Br\cdot$



(4) $H\cdot+HBr \xrightarrow{k_4} H+Br\cdot$



(5) $2Br\cdot+M \xrightarrow{k_5} Br_2+M$

用稳态近似法推出总反应的动力学方程。

11. (6分)

水中有一直径为$1.000\times10^{-6}$ m 的水气泡(水面下附近,并忽略水柱的静压力),水的温度在沸点附近(即将沸腾),若该气泡能顺利浮出水面,气泡的温度为多少?该气泡中有多少个水分子?(已知此时水的表面张力 $\gamma=0.058\ 0\ N\cdot m^{-1}$,水的密度 $\rho=0.95\times10^{3}\ kg\cdot m^{-3}$,水的摩尔质量 $M=18.016\times10^{3}\ kg\cdot mol^{-1}$,水的汽化热近似为常数 $\Delta fH_m=40.65\ kJ\cdot mol^{-1}$,水气近似为理想气体,大气压力 $p^{\ominus}=101\ 325$ Pa)。

(本试题总分超出100分——编者注)

# 中国科学院-中国科学技术大学
## 2000年招收攻读硕士学位研究生入学考试试卷

科目:物理化学

一、选择、填空题(共20分)

1.(2分) 从统计热力学观点看,功的微观本质是______,热的微观本质是______。

2.(2分) 有理想气体反应达化学平衡 A(g)+B(g)=3C(g),在等温下维持体系总压不变,向体系中加入惰性气体,平衡______移动;若将气体置于钢筒内加入惰性气体后平衡______移动。

3.(4分) 离子迁移数 ($t_i$) 与温度、浓度都有关,对 $BaCl_2$水溶液来说,随着溶液浓度的增大,$t(Ba^{2+})$应______,$t(Cl^-)$应______;当温度升高时,$t(Ba^{2+})$应______,$t(Cl^-)$应______。(填入增大或减小)

4.(2分) $I_2$分子的振动能级间隔为$0.43\times10^{-20}$ J,在25 ℃时,某一能级与其较低能级上分子数的比值 $N_{i+1}/N_i=$______。

5.(2分) 298 K 时正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图,其斜率为$-0.103$ N·m·mol$^{-1}$·kg,正丁醇在浓度为0.1 mol·kg$^{-1}$时的表面超量 $\Gamma$ 为______。

6.(5分) 混合等体积的0.08 mol·dm$^{-3}$ KI 和0.1 mol·dm$^{-3}$ $AgNO_3$溶液所得溶胶。

(1) 试写出胶团结构式:______;

(2) 指明电泳方向:______;

(3) 比较 $MgSO_4$、$Na_2SO_4$、$CaCl_2$电解质对溶胶的聚沉能力:______。

7.(3分) 用渗透压测大分子化合物的摩尔质量属于______摩尔质量;用光散射法得到的摩尔质量属于______摩尔质量;沉降速度法得到______摩尔质量。

A. 质均　　B. 数均　　C. Z 均　　D. 平均

二、计算题(共80分)

1.(9分)

已知1 mol 氢气的物态方程为:$p(V-b)=RT$($b$ 为大于 0 的常数),若该气体经一个绝热的自由膨胀过程由始态($T_1$,$V_1$) 到达终态体积 $V_2$,求:

(1) 终态的温度 $T_2$;

(2) 过程的 $\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$;

(3) 计算说明该气体经节流膨胀后,温度如何变化?

2.(8分)

在308.15 K 乙醇(1)和氯仿(2)组成二组分溶液,该溶液的蒸气压 $p$ 与液相组成 $x$、气相组成 $y$ 之间的关系,由实验测得如下表:

| $x$ | $y$ | $p$/Pa |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 13 706 |
| 0.010 0 | 0.041 4 | 14 159 |
| 0.050 0 | 0.200 0 | 16 212 |
| 0.200 0 | 0.575 4 | 25 358 |
| 0.400 0 | 0.744 6 | 34 291 |
| 0.500 0 | 0.785 8 | 36 930 |
| 1.000 0 | 1.000 0 | 39 343 |

假定蒸气为理想气体，当乙醇在溶液中的摩尔分数为0.6时，

(1) 以溶液为标准态，计算乙醇和氯仿的活度及活度系数；

(2) 以极稀溶液为标准态，计算氯仿的活度和活度系数。

3. (6分)

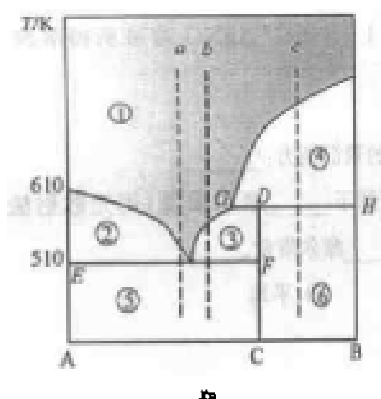
氩气的标准态摩尔熵 $S_m^\ominus$(Ar)与温度的关系为：$S_m^\ominus/(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})=36.36+20.79\ln T$($T$ 为绝对温度)，计算1 mol 氩气在恒标准压力 $p^\ominus$ 下温度从25 ℃变为50 ℃时的 $\Delta G$。

4. (9分)

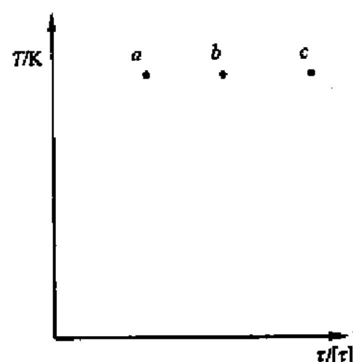
已知 A、B 二组分体系在 $p^\ominus$ 下的相图($T$-$x$ 图)，如附图 -6

(1) 标出各区(1 ～ 6) 的相态，水平线 $EF$、$GH$ 及垂线 $CD$ 上的体系的自由度是多少?

(2) 画出从 $a$、$b$、$c$ 点冷却的步冷曲线(可在附图-7上作)。




附图-6 A、B二组分体系的相图




附图-7 步冷曲线图(供解题之用)

5. (8分)

1 atm 下 $N_2O_4$ 的离解度在60 ℃时为54.4%，在100 ℃时为89.2%，试求反应 $N_2O_4(g)$


$2NO_2(g)$的标准态摩尔反应函 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$。设 60 ～ 100 ℃ 温度范围内反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 可视为常量。

6. (6分)

求298 K 时下列电池的电动势和温度系数：

$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(g, p^\ominus)|\mathrm{H_2SO_4}(aq)|\mathrm{O_2}(g, p^\ominus)|\mathrm{Pt}$$

已知此时的 $H_2O(l)$的生成热为 $-285.84\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，生成吉布斯自由能为 $-237.19\ \mathrm{kJ\cdot}$

$mol^{-1}$。

7.（8分）

通过计算说明25 ℃时被$CO_2$饱和了的水能否被还原成甲酸HCOOH。(1) 以铂片为阴极；(2) 以铅为阴极，已知在铂片上的氢超电势为0，而在铅片上氢超电势为0.6 V，查下表可知：

| | $\Delta_f H_m^\ominus$ (298)/(kJ·mol$^{-1}$) | $S_m^\ominus$ (298)/(J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $H_2$(g) | — | 130.67 |
| $O_2$(g) | — | 205.10 |
| $H_2O$(l) | −285.85 | 70.082 |
| $CO_2$(g) | −393.42 | 213.76 |
| HCOOH(l) | −416.43 | 138.072 |

8.（8分）

二甲醚的气相分解反应是一级反应，$CH_3OCH_3(g) \longrightarrow CH_4(g)+H_2(g)+CO(g)$，设反应能进行完全，813 K恒温下把二甲醚充入真空刚性反应球内，测量球内的压力随时间的变化，数据如下表：

| $t$/s | $p$/kPa | $t$/s | $p$/kPa |
|---|---|---|---|
| 390 | 40.8 | 3 155 | 77.9 |
| 777 | 48.8 | ∞ | 93.1 |
| 1 587 | 62.4 | | |

试计算该反应在813 K时反应速率常数$k$，半衰期$t_{1/2}$。（理想气体假设）

9.（6分）

实验测得气相反应$A(g) \longrightarrow 2B(g)$的速率常数$k=2\times10^{17}\exp(-349\ 000/RT)\ s^{-1}$，$R=8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，温度为1 000 K时$k_BT/h=2\times10^{13}\ s^{-1}$，试求1 000 K时，该反应的活化熵$\Delta_r^{\neq}S_m^\ominus$。

10.（6分）

水在293 K时的表面张力为$7.27\times10^{-2}\ N\cdot m^{-1}$，密度为998 $kg\cdot m^{-3}$，计算水在293 K、内半径为$1\times10^{-3}$ m及$1\times10^{-5}$ m的毛细管中上升的高度。已知$g=9.81\ m\cdot s^{-2}$，接触角$\theta=0°$。

11.（6分）

在298.15 K时，$F_2$分子的转动惯量$I=32.5\times10^{-17}\ kg\cdot m^2$，求$F_2$分子的转动配分函数和$F_2$气体的摩尔转动熵。（$k=1.38\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$，$h=6.626\times10^{-34}\ J\cdot s$）

# 南 京 化 工 大 学

## 2000年硕士研究生入学考试试卷

考试科目： 物理化学

适用学科、专业：

（注意：所有答题内容均须写在答题纸上，试卷上答题一律无效）

一、是非题（每题一分）

1. 液体在其沸点下蒸发，由于温度不变，故其内能变化为零。（　　）

2. 熵的定义式为 $\frac{Q_r}{T}$。（　　）

3. 对于气态物质而言，其 $C_p$ 与 $C_V$ 之差等于 $nR$。（　　）

4. 真实气体经过卡诺循环后，$\Delta H$、$\Delta U$、$\Delta S$、$\Delta A$、$\Delta G$ 都等于零。（　　）

5. 0 K 时，凝聚相物质的熵等于零。（　　）

6. 因为 $Q$ 和 $W$ 与过程有关，故 $Q+W$ 之值也与具体过程有关。（　　）

7. 绝热过程中由于 $Q=0$，而 $\Delta H=Q$，故 $\Delta H$ 等于零。（　　）

8. 一级反应速率常数的量纲 $[k]$ = 时间$^{-1}$。（　　）

二、选择题（每题二分）

1. 1 mol 理想气体 (1)经等温自由膨胀使体积增加一倍；(2)经等温可逆膨胀使体积加倍；(3)经绝热自由膨胀使体积加倍；(4)经绝热可逆膨胀使体积加倍，在下列结论中何者为准确？（　　）

A. $\Delta S_1=\Delta S_2=\Delta S_3=\Delta S_4$　　B. $\Delta S_1=\Delta S_2, \Delta S_3=\Delta S_4=0$

C. $\Delta S_1=\Delta S_4, \Delta S_2=\Delta S_3$　　D. $\Delta S_1=\Delta S_2=\Delta S_3, \Delta S_4=0$

2. 欲使 $O_2$ 在水中的溶解度增大，应选择的条件是（　　）。

A. 高温高压　　B. 低温高压　　C. 低温低压　　D. 高温低压

3. 以 $p_{平}$、$p_{凹}$、$p_{凸}$ 分别表示平面、凹面、凸面液体上的蒸气压，则三者关系为（　　）

A. $p_{凸}<p_{平}<p_{凹}$　　B. $p_{凸}>p_{平}>p_{凹}$　　C. $p_{平}>p_{凸}>p_{凹}$　　D. $p_{平}=p_{凸}=p_{凹}$

4. 朗缪尔吸附等温式适用于（　　）。

A. 化学吸附　　B. 物理吸附　　C. 单分子层吸附　　D. 多层吸附

5. 科尔劳许据实验得出 $\Lambda_m=\Lambda_m^\infty-A\sqrt{c}$ 这一规律，它适用于（　　）。

A. 理想溶液　　B. 弱电解质溶液　　C. 强电解质的稀溶液　　D. 无限稀释的溶液

三、填空题（每空二分）

1. 某气体在50 ℃和99.3 kPa 下占体积1.56 $dm^3$，若其质量为3.68 g，则其摩尔质量为______ $g\cdot mol^{-1}$。

2. −88 ℃，4 529 kPa 下，据临界参数求得对比温度和对比压力后，自压缩因子图上查得压缩因子 $Z$ 为0.82，则1 mol $O_2$ 在此温度、压力下的体积为______ $dm^3$。

3. 2 mol 理想气体在300 K 下自10 $dm^3$ 恒温可逆膨胀至20 $dm^3$，则其 $\Delta G$ = ______ kJ。

4. 732 K 时，反应 $NH_4Cl(s)=NH_3(g)+HCl(g)$ 的 $\Delta G^\ominus$ 为−20.8 $kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta H^\ominus$ 为154 $kJ\cdot mol^{-1}$，则反应的 $\Delta S^\ominus$ 为______ $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

5. 已知298 K 时，$H_2O(g)$ ══ $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$，　$K_1^\ominus=9\times10^{11}$

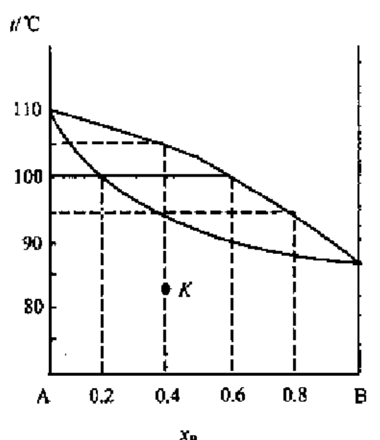
$$CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g),\quad K_2^{\ominus} = 6\times10^{11}$$

则反应　$CO(g)+H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g)+H_2(g)$，　$K_3^{\ominus}=$______。

6. 等式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ 适用于______。

7. 发生反应　$Zn+2Fe^{3+} \longrightarrow Zn^{2+}+2Fe^{2+}$ 的原电池为______。

8. 二组分系统 $t$-$x$ 图如附图-8 所示。如组成为 $K$ 的溶液在一带活塞的气缸中蒸发，则溶液在_____℃开始沸腾，这时气相组成(摩尔分数)为_____。气、液二相中物质量相等的温度为_____℃。在_____℃溶液蒸干。




附图-8

9. 在玻尔兹曼的数学式 $n_i = \frac{N}{q}g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ 中，$q$ 的定义式为______，称为粒子的配分函数。

10. 两个化学反应，各自的活化能大小不同，若在相同的温度区间内各自升温，则具有较高活化能的反应(设为 A)，其反应速率所增大的倍数与活化能较低的反应(设为 B)相比，以反应____为大。(填 A 或 B)。

11. 金属 Cu 和含 $Cu^{2+}$ 离子的溶液组成电极，若溶剂为水，则其标准还原电极电势 $E^{\ominus}$ 为0.340 2 V，若溶剂为乙醇，则 $E^{\ominus}$ 为0.21 V，故 $Cu^{2+}$ 离子在______溶液中稳定。

12. 由 $H_2O$ 和 $CuSO_4$ 组成的凝聚物系，当组成为 $x$ 的 $CuSO_4$ 溶液250 g 冷却至25 ℃时，物质点为 $A$，此时呈平衡的两个相点分别为 $B$ 和 $C$，其中 $B$ 是 $CuSO_4 \cdot H_2O$ 晶体，$C$ 为与 $B$ 共存之饱和溶液，已知 $\overline{CA}:\overline{CB}=1:4$，则析出的 B 为______g。

13. 某反应的 $\Delta H$ (298 K)为20 kg·mol$^{-1}$，已知该反应的 $\Delta C_p=0$，则该反应的 $\Delta H$ (1 000 K)为______kJ·mol$^{-1}$。

14. 以 $dA \leqslant 0$ 作为过程可能性的判据，其条件为______。

四、名词解释(12分)

1. 反应级数　2. 接触角

五、计算题(每题12分)

1. 液体 A 和 B 形成理想溶液，含1 mol A 和2 mol B 的溶液在50 ℃时蒸气总压为33.33 kPa，若在此溶液中再加入1 mol A，蒸气总压变为40.00 kPa，试计算当蒸气总压为46.66 kPa 时蒸气的组成。

2. (1) 试画出下列系统在定压下的温度-成分示意图。

(A) A 和 B 能形成稳定的化合物 $A_2B$；

(B) A 和 B 能形成不稳定化合物 $A_2B$；

(2) 试画出(A)、(B)两相图中 B 的摩尔分数为 $\frac{1}{3}$ 的融熔物的冷却曲线。

3. 设丹尼尔电池的反应为　$Zn(s)+CuSO_4(a=1) \longrightarrow Cu(s)+ZnSO_4(a=1)$

298 K 时电池的电动势为1.103 0 V，已知电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.6\times10^{-4}$ V·K$^{-1}$，求298 K 时反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$。

# 天津大学研究生院一九九九年招收硕士生入学试题

考试科目： 物理化学(含物理化学与实验)

(注意：所有答案必须写在答案纸上，否则视为无效)

一、(12分)

100 ℃，101.325 kPa 的物质的量为1 mol 的液体水放入到一密闭的真空容器中(该容器放在温度恒定在100 ℃的极大恒温槽内)，最终蒸发为100 ℃，101.325 kPa 的水蒸气。

(1) 试求该过程 $W$、$Q$、$\Delta U$、$\Delta S$ 与 $\Delta G$。

(2) 若要判断上述过程是否自动进行，$S$、$A$、$G$ 三个判据中何者能作为上述过程的判据？凡能作为判据者要求计算出具体数值来说明。

已知：设蒸气为理想气体，液体水的体积可以忽略不计：100 ℃，101.325 kPa 下液体水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m = 40.60\ kJ\cdot mol^{-1}$。

二、(13分)

已知理想气体反应 $N_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$，在25 ℃下，此反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 分别为180.50 $kJ\cdot mol^{-1}$，24.81 $kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，已知上述反应的 $\Delta_r C_m = 0$。

(1) 求当上述反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为125.52 $kJ\cdot mol^{-1}$时，反应的温度为多少度？

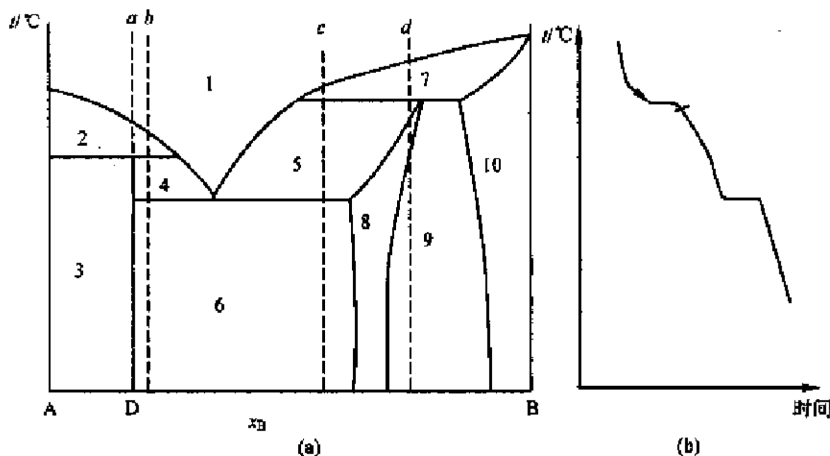
(2) 求反应 $NO(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$在(1)所求温度下的 $K^{\ominus}$？

(3) 在题(1)的温度下，若反应开始时只有氮气与氧气且其摩尔比为1:1，求 $N_2(g)$的平衡转化率？

三、(14分)

1. A、B 两液体混合物为理想液态混合物，在80 ℃下，将0.3 mol A 液体与0.5 mol B 液体放入到容积为15 $dm^3$的真空容器中，此混合物蒸发达到平衡时，测得系统的压力为102.66 kPa，气相组成 $y_B = 0.6644$，求液相组成 $x_B$ 与纯 B 在80 ℃下的饱和蒸气压 $p_B^*$ 为多少？(设液体体积可忽略不计，气体视为理想气体)

2. 今有凝聚系统相图如附图-9：



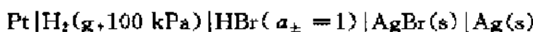

附图-9

(a) 标出图中各相区的稳定态(答案写在答题纸上)。

(b) 指出所画的冷却(步冷)曲线是相图中 $a$、$b$、$c$、$d$ 四条中的哪一条?扼要说明其冷却过程的相变化。

四、(11分)

已知下列电池在25 ℃时的电动势 $E=0.071\ 3$ V,电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p=-5.0\times10^{-4}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$



$\mathrm{Pt|H_2(g,100\ kPa)|HBr}(a_\pm=1)\mathrm{|AgBr(s)|Ag(s)}$

(1) 写出电极反应与电池反应。

(2) 计算该电池反应在25 ℃时的 $\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 与 $\Delta_r G_m$。

(3) 若上述电池的 HBr 溶液的浓度为 $b=2.0\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,在25 ℃下测得电池的电动势 $E=0.081\ 5$ V,求溶液中 HBr 的活度 $a$(HBr)为多少?

五、(16分)

今有气相反应$2\mathrm{A(g)}\longrightarrow 2\mathrm{B(g)}+\mathrm{C(g)}$,已知此反应的半衰期与反应物 A(g)的起始压力成反比。实验测得:在温度900 K 时,反应物 A 的起始压力为39.20 kPa 所对应的半衰期 $t_{1/2}$(900 K)为1 520 s;温度为1 000 K 时,反应物 A 的起始压力为48.00 kPa 时半衰期 $t_{1/2}$(1 000 K)为212 s。

(1) 计算上述反应在900 K 与1 000 K 下的速率常数 $k$。

(2) 在1 000 K 下,将反应物 A(g)放入抽空的密闭容器中,起始压力为53.33 kPa,试求当系统总压达64.00 kPa 时所需的时间。

(3) 在某 $T$/K 下,将反应物 A(g)放入抽空的密闭容器中,起始压力为53.33 kPa,当系统总压达64.00 kPa 时所需的时间为100 s,求此反应温度为多少度?

六、(24分)

1. (6分) (a) 物质的量为1 mol 的理想气体 A(g)沿 $V=CT^2$ 的可逆途径升温1 ℃,则此过程的 $Q=$______, $W=$______及系统的 $\Delta U=$______。($C$ 为常数,$C_{V,m}(\mathrm{A})=\frac{1}{2}R$),(要计算具体数值)。

(b) 已知在298.15 K 下,$\mathrm{H_2(g)}$,C(石墨)与 $\mathrm{C_2H_5OH(l)}$的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 分别为 $-285.83\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,$-393.15\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$及$-1\ 366.8\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,据上述数据可算得 $\mathrm{C_2H_5OH}$(l)在298.15 K 下的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus=$______。(计算出具体数值)

2. (7分) (a) 独粒子系统的内能 $U$ 与配分函数 $q$ 的关系式为:______;离域子系统的熵与配分函数 $q$ 的关系式为:______。

(b) NO 分子在平、转、振三种运动的第一激发态上的统计权重 $g_t=$______,$g_r$______,$g_v=$______。

(c) 25 ℃及$10^5$ Pa 时1 mol NO 气体(理想气体)中分子的平动配分函数 $q_t=$______(已知玻尔兹曼常数 $k=1.380\ 5\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$,普朗克常数 $h=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$)(计算出具体数值)

3. (11分) (a) 润湿是______过程。在研究润湿问题时最常用杨氏方程,该方程为(写出式子):______。

(b) Langmuir(朗格缪尔)根据他提出的固体对气体吸附理论,推导出 Langmuir 吸附等温式,该式为______(写出式子)。Langmuir 吸附等温式只适用于______。

(c) 于25 ℃，压力为 $p_0$ 的空气中，在一玻璃管下端吹制了一个半径为 $R$ 的肥皂泡，已知肥 皂液的表面张力为 $\sigma$。吹制此肥皂泡过程环境需做 $W=$ ______的非体积功(写出式子即可)。若要计算此肥皂泡内的压力，可用 $p=$ ______的式子。

(设吹制过程在恒温、恒压可逆条件下进行)

(d) 现想制备一在电泳实验中朝正极运动 AgBr 溶胶，那么在浓度为0.016 mol·dm$^{-3}$，体积为0.025 dm$^3$的 $AgNO_3$溶液中需加入浓度为0.05 mol·dm$^{-3}$的 KBr 溶液______ dm$^3$(填入具体数据说明)，所制得的 AgBr 溶胶的胶团结构的表示式为：______(写出胶核，胶粒与胶团)。浓度(体积摩尔浓度)相同的$NaCl$，$CuCl_2$，$AlCl_3$，$Na_2SO_3$，$Na_3PO_4$的溶液中，聚沉能力最大的为______溶液。

七、(10分)

1. 是否任何两种不同金属组成的热电偶均能用来测温?实验中只能测得热电偶的温差电势，如何从温差电势找出温度值?你在哪个实验使用热电偶?

2. 恒温槽是实验中常用设备，如何衡量一个恒温设备的恒温效果(要求写出式子并加以说明)?若要求你安装一台恒温效果好的恒温槽，那么，在安装时你应从哪些方面考虑，才能完成要求?

# 天津大学研究生院2000年招收硕士生入学试题

考试科目：物理化学

（注意：所有答案必须写在答案纸上，否则视为无效）

一、填空题(40分)

1. 理想液态混合物的定义是______。

2. 丁达尔效应指的是______。

3. 由于新相难以形成而出现的四种常见的亚稳定状态是：______。

4. ______称为超电势，它是由于极化而引起的。根据产生极化的原因可将极化简单分为两类：(1) ______；(2) ______。

5. 催化剂的基本性质是：(1) ______；(2) ______；(3) ______；(4) ______。

6. 对于理想稀溶液，在一定温度下溶质B的质量摩尔浓度为 $b_B$，则B的化学势表达式为______。

7. 在恒定的温度 $T$ 下，向体积为 $V$ 的真空刚性容器内通入1 mol 的 $A_2(g)$ 和3 mol 的 $B_2(g)$，进行 $A_2(g)+B_2(g)\longrightarrow 2AB(g)$ 的反应，达平衡时，测得生成的AB(g)物质的量为 $n$。若再通入2 mol 的 $A_2(g)$，测得平衡时AB(g)的物质的量为 $2n$。则上述反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ = ______。

8. 在300 K和平衡状态下，某组成为 $x_B=0.72$ 的溶液上方B的蒸气压是纯B的饱和蒸气压的60%，那么：(1) B的活度是______；(2) B的活度系数是______；(3) 同温度下从此溶液中取出1 mol 的纯B(组成可视为不变)，则系统 $G$ 的变化是______ $J\cdot mol^{-1}$。

9. 已知298 K和100 kPa下，$E^{\ominus}\{H^+/H_2(g)\}=0$ V，$E^{\ominus}\{Ag^+/Ag(g)\}=0.799$ V；$E^{\ominus}\{Zn^+/Zn(g)\}=-0.763$ V。(1) 利用上述电极设计以氢电极为阳极的电池为______，电池反应是______；$E^{\ominus}$(电池)=______；$\Delta_r G^{\ominus}_{m(1)}$ = ______。(2) 利用上述电极设计以氢电极为阴极的电池为______；电池反应是______；$E^{\ominus}$(电池2)=______；$\Delta_r G^{\ominus}_{m(2)}$ = ______。

10. 液体的摩尔汽化焓随温度升高而______，当达到 $T_c$ 时则变为______。

11. 质量摩尔浓度为0.01 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 $LaCl_3$ 水溶液的离子强度 $I$ = ______。

12. 以 $AgNO_3$ 为稳定剂的AgI水溶胶，其胶团结构是______。

13. 一般而言，溶剂的凝固点降低常数 $K_f$ 与______和______成正比，与______成反比，而溶液的凝固点降低值 $\Delta T_f$ 只与______成正比。

14. 对于 $U$、$H$、$S$、$G$ 和 $C_V$，当能量零点选择不同时，其值受影响的有______；不受影响的有______。

15. 298 K下在体积为2 $dm^3$ 的刚性绝热容器内装有1 mol 的 $O_2(g)$ 和2 mol 的 $H_2(g)$，发生反应生成液态的水，该过程的 $\Delta U$ = ______。

16. 热力学第三定律表述为______。

17. 恒温298 K时，0.5 mol 的A(l)和0.5 mol 的B(l)混合形成理想液态混合物，混合过程的 $\Delta_{mix}H$ ______；$\Delta_{mix}S$ ______；$\Delta_{mix}G$ ______。(填>0；=0；或<0)

二、(18分)

在 −10 ℃，101.325 kPa下，1 mol 的过冷水恒温凝固为冰。试计算过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$。

已知1 g 的水在0 ℃，101.325 kPa 下结冰放热333.4 J，在－10 ℃，101.325 kPa 下结冰放热312.3 J。水和冰的平均质量定压热容分别为：$c_p$(水)＝4.184 J·K$^{-1}$·g$^{-1}$，$c_p$(冰)＝2.089 J·K$^{-1}$·g$^{-1}$；水和冰的平均密度分别为 $\rho_水=1.000\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$；$\rho_冰=0.917\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$。

三、(10分)

某液相反应在温度 $T$ 时为一级反应，已知初始速率 $v_0=1.00\times10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$，1小时后的速率为$3.26\times10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$。

试求：(1) 速率常数 $k_T$＝?

(2) 反应的半衰期 $t_{1/2}$＝?

(3) 初始浓度 $c_0$＝?

四、(8分)

(1) 设在温度恒定为 $T$、中间以挡板隔开的两个体积均为 $V$ 的容器内，分别装有1 mol A 和1 mol B 的理想气体，抽去挡板后达平衡，试求混合前后系统微观状态数之比。

(2) 求温度为298.15 K，体积为$10^{-3}$ dm$^3$的某单原子理想气体的平动配分函数 $q_t$ 和各自由度的配分函数 $f_t$。已知：普朗克常数 $h=6.626\times10^{-34}$ J·s；玻尔兹曼常数 $k=1.381\times10^{-23}$ J·K$^{-1}$；该原子的摩尔质量 $M=40.00\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$。

五、(6分)

某单原子理想气体，沿着热容为 $C_m=2R$($R$ 为摩尔气体常数)的可逆途径变温。求此系统变化过程中温度与体积的关系。

六、(8分)

在常压和298 K 时 $\Lambda_m^\infty(H^+)=349.8\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，$\Lambda_m^\infty(OH^-)=198.0\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$。

高纯水的电导率 $\kappa(H_2O)=5.50\times10^{-6}\ \mathrm{S\cdot m^{-1}}$，密度为 $\rho_水=997.09\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，求此时纯水的解离度 $\alpha$ 和离子积 $K_w$。

七、(10分)

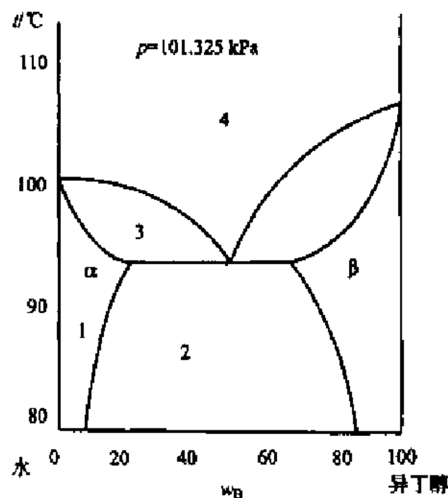
1. 已知 $H_2O_2 \xrightarrow{KI} H_2O+\frac{1}{2}O_2(g)$为一级反应。

(1) 若要确定某温度下的速率常数需哪些物理量?

(2) 导出该反应的速率方程的积分形式。(用分解产生 $O_2$的体积表示)

2. 示意画出30%的 Sn-Pb 系统的步冷曲线，注明冷却过程中相变化的情况。

3. 水-异丁醇气-液-液相平衡图如附图-10，写出相区1、2、3、4的相数和自由度。




附图-10

# 四　川　大　学

## 2000年工程硕士研究生入学考试试题

考试科目：　物理化学

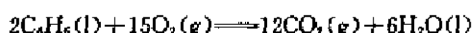
科目代号：

试题适用专业：　化学工程

一、填空：(20分)

1. 已知 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K) = −285.84 kJ·mol$^{-1}$，则 $H_2(g)$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K) = ______ kJ·mol$^{-1}$。

2. 1 mol 25 ℃的液体苯在刚性容器中完全燃烧，放热3 264 kJ，则反应



$$2C_6H_6(l)+15O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g)+6H_2O(l)$$

的 $\Delta_r U_m$ (298.15 K) = ______ kJ·mol$^{-1}$，$\Delta_r H_m$ (298.15 K) = ______ kJ·mol$^{-1}$。

3. 某系统进行不可逆循环时，系统的 $\Delta S$ ______ 0，环境的 $\Delta S$ ______ 0。

4. 1 mol 液态水由100 ℃，101.325 kPa 向真空蒸发为100 ℃，101.325 kPa 的水蒸气，已知此过程的 $\Delta H$ = 40.6 kJ，则该过程的 $Q$ = ______ kJ，$W$ = ______ kJ，$\Delta U$ = ______ kJ，$\Delta S$ = ______ J·K$^{-1}$和 $\Delta G$ = ______ kJ。

5. 在298 K，101.325 kPa 下，将0.5 mol 苯和0.5 mol 甲苯混合形成理想液态混合物，该过程的 $\Delta H$ = ______，$\Delta S$ = ______。

6. A 和 B 能形成理想液态混合物，已知在 $T$ 时 $p_A^* = 2p_B^*$，当 A 和 B 的二元液体中 $x_A$ = 0.5 时，与其平衡的气相中 $y_A$ = ______。

7. 某化学反应的 $K^\ominus$ 与温度的关系为 $\ln K^\ominus = 1.00\times10^5/(T/K) - 8.0$，则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ = ______ kJ·mol$^{-1}$。$\Delta_r S_m^\ominus$ = ______ J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$。

8. 分解反应 $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)$ 已达平衡，该系统的组分数 $C$ = ______，相数 $P$ = ______，自由度数 $F$ = ______。

9. 某化学反应的反应物反应掉3/4所需的时间是反应掉1/2所需的时间的2倍，则该反应是______级反应。

二、(14分) 今有1摩尔理想气体从0 ℃，1.00 MPa 的始态反抗100 kPa 的外压等温膨胀到体积为原来的10倍达到平衡。试计算此过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta A$ 和 $\Delta G$。若上述气体从相同的始态反抗100 kPa 的恒定外压绝热不可逆膨胀至平衡，试计算此过程的末态的温度。(已知该气体的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ = 12.47 J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$)

三、(10分) 某水溶液含有不挥发性质，在 −1.5 ℃时凝固，已知水的 $K_f$ = 1.86 K·kg·mol$^{-1}$，$K_b$ = 0.52 K·kg·mol$^{-1}$，水在25 ℃时的 $p^*$ = 3.167 kPa，试计算

1. 该溶液的正常沸点；

2. 在25 ℃时该溶液的蒸气压和渗透压。

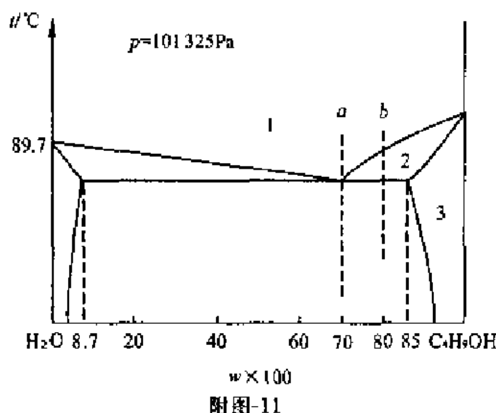
四、(12分) 1 000 K 时，反应 $C(s)+2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ = 19.397 kJ·mol$^{-1}$，现有与碳反应的气体其中含有 $CH_4$ 10%，$H_2$ 80%，$N_2$ 10%(体积比)，试问：

1. 在1 000 K，100 kPa 条件下，$CH_4$ 能否生成？

2. $T$ = 1 000 K 时，压力增加到多大上述合成甲烷的反应才能进行？

五、(12分) 已知水和异丁醇系统相图如附图-11，在101.325 kPa 下，系统的共沸点为

89.7 ℃，三相平衡时的组成如图所示：



附图-11

1. 填写下表：

| 区域 | 稳定的相 | 自由度数 |
|---|---|---|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |

2. 绘出 $a$、$b$ 两系统点冷却时的步冷曲线；

3. 今有350克水和150克异丁醇形成的系统在101.325 kPa 下由室温加热，问当温度刚达到共沸点时，系统处于相平衡时存在哪些相，其质量各为多少克？当温度刚从沸点有上升趋势时，系统处于相平衡时存在哪些相，其质量又各为多少克？

六、(10分) 25 ℃时，电池 $Pt|H_2(g, 100\ kPa)|HCl(b=0.075\ 03\ mol\cdot kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$ 的电池电动势 $E=0.411\ 9\ V$，已知 $E^{\ominus}(Cl^-|Hg_2Cl_2(s)|Hg)=0.268\ 3\ V$。

1. 写出该电池的电极反应和电池反应；

2. 计算该浓度为0.075 03 $mol\cdot kg^{-1}$的 HCl 溶液中 HCl 的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。

七、(14分) 在500 K 及初压为101.325 kPa 时，某碳氢化合物的气相热分解反应的半衰期为2秒，若初压降为10.132 5 kPa，则半衰期增为20秒。

1. 试确定该反应的反应级数；

2. 求500 K 时该反应的速率常数；

3. 若此反应的活化能为83.14 $kJ\cdot mol^{-1}$，试计算在400 K，当初压为101.325 kPa 时，反应物转化80%所需的时间。

八、(8分) 反应 $H_2+Cl_2 = 2HCl$ 的机理为



$Cl_2+M \xrightarrow{k_1} 2Cl+M$ $\qquad$ $Cl+H_2 \xrightarrow{k_2} HCl+H$



$H+Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl+Cl$ $\qquad$ $2Cl+M \xrightarrow{k_4} Cl_2+M$

试证：$dc(HCl)/dt = 2k_2(k_1/k_4)^{1/2}c(H_2)c(Cl_2)^{1/2} = kc(H_2)c(Cl_2)^{1/2}$

# 四 川 大 学

## 2000年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：物理化学

科目代号：314#

试题适用专业：物理化学、高分子化学与物理

一、(10分) 1 mol 理想气体从300 K，1 000 kPa 反抗恒定的200 kPa 外压绝热膨胀达平衡。求此过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$。

已知：该气体 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$，始态 $S_1=200\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

二、(10分) 1 mol 水在263.15 K，101 325 Pa 下凝固成冰，计算 $\Delta H$、$\Delta S$ 和 $\Delta G$，并判断此变化能否自发进行。

已知 $C_{p,m}$(水)$=75.3\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$C_{p,m}$(冰)$=37.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。273.15 K，101 325 Pa 下水的凝固焓 $\Delta H_m=-6\ 020\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。

三、(5分) 证明 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V=V+C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$

四、(15分) 化学反应 $COCl_2(g)$ ══ $CO(g)+Cl_2(g)$，在100 ℃时，

$K^{\ominus}=8\times10^{-9}$，$\Delta_r S_m^{\ominus}=125.3\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。计算

1. 100 ℃，200 kPa 下 $COCl_2$ 的离解度(若反应初始时刻只有 $COCl_2(g)$)；

2. 100 ℃下反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$；

3. 500 ℃的 $K^{\ominus}$ (设 $\Delta_r C_{p,m}=0$)。

五、(10分) 水的正常沸点为100 ℃，77 ℃时水的饱和蒸气压为41.847 kPa，计算：

1. 水的摩尔蒸发热。

2. 在多大压力下水的沸点为101 ℃。

六、(10分) 1. 将化学反应 $Ag+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)$ ══ $AgCl(s)+Hg$ 设计成原电池。

2. 25 ℃时上述反应的 $\Delta_r H_m=5\ 435\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，各物质的规定熵 $S_m$ 分别为：Ag，42.55 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$；AgCl(s)，96.2 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$；Hg，77.4 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$；$Hg_2Cl_2(s)$，195.8 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。计算25 ℃时电池电动势 $E$ 及温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$。

七、(15分) $N_2O$ 分解反应 $2N_2O$ ══ $2N_2+O_2$ 在一定的温度下进行，半衰期与初始压力关系如下：

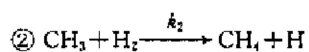
| 初始压力 | 半衰期 |
|---|---|
| 294 mmHg | 150秒 |
| 441 mmHg | 100秒 |

1. 求反应级数

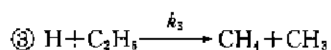
2. 若初始压力为400 mmHg，求压力达到480 mmHg 所需时间。

八、(10分) 反应 $C_2H_6+H_2$ ══ $2CH_4$ 的机理如下：

① $C_2H_6 \overset{K}{\rightleftharpoons} 2CH_3$ (快速平衡)



② $CH_3+H_2\xrightarrow{k_2}CH_4+H$



③ $H+C_2H_6\xrightarrow{k_3}CH_4+CH_3$

求出用 $\frac{dc_{CH_4}}{dt}$ 表示的速率方程。

九、(15分) 填空

1. 统计热力学的基本假设是______。

2. $I_2$分子两相邻振动能级能量差为$0.426\times10^{-20}$ J,则25 ℃时,两相邻振动能级上分子数之比 $\frac{n_{v+1}}{n_v}=$______。

3. 过渡状态理论认为反应物首先形成______,反应速率等于______。

(以下为结构化学,略)

# 南开大学一九九九年研究生入学考试试题

考试科目:物理化学(允许自带计算器)　　　　专业:化学类各专业

一、选择题(每小题1分,共4分)

1. 戊烷的标准摩尔燃烧焓是－3 520 kJ·mol$^{-1}$,$CO_2(g)$和$H_2O(l)$的标准摩尔生成焓分别是－395 kJ·mol$^{-1}$和－286 kJ·mol$^{-1}$,则戊烷的标准摩尔生成焓为(　　)。

A. 2 839 kJ·mol$^{-1}$　　B. －2 839 kJ·mol$^{-1}$

C. 171 kJ·mol$^{-1}$　　D. －171 kJ·mol$^{-1}$

2. 氯仿(1)和丙酮(2)形成非理想液体混合物,在 $T$ 时,测得总蒸气压为29 398 Pa,蒸气中丙酮的物质的量分数 $y_2$＝0.818,而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压为29 571 Pa,则在液相中氯仿的活度 $a_1$ 为(　　)。

A. 0.500　　B. 0.823　　C. 0.181　　D. 0.813

3. 有两个都是一级的平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$ 下列哪个关系式是错误的(　　)。

A. $k_总 = k_1 + k_2$　　B. $E_总 = E_1 + E_2$

C. $\dfrac{k_1}{k_2} = \dfrac{[B]}{[C]}$　　D. $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

4. 对于恒沸混合物,下列说法中错误的是(　　)。

A. 不具有确定组成　　B. 平衡时气相和液相组成相同

C. 其沸点随外压的变化而变化　　D. 与化合物一样具有确定组成

二、填空题(每小题2分,共8分)

1. 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了,他只模糊记得的是 $\left(\dfrac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\dfrac{nR}{p}$,你认为这个公式的正确表达式中,$x$ 应为______。

2. 有个学生认为纯液态的水 $\left(\dfrac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial T}\right)_p > 0$,你认为他的这个结论是否正确,并简述理由______。

3. 等体积的0.08 mol·dm$^{-3}$ NaBr 溶液和0.10 mol·dm$^{-3}$ $AgNO_3$溶液混合制备 AgBr 溶胶,在直流电场作用下,溶胶向______极移动。

4. 水能完全润湿洁净玻璃,而水银则不能,现将一根毛细管插入水中,管内液面将______,若在管内液面处加热,则液面将______;当毛细管插入水银中时,管内液面将______,若在管内液面处加热,则液面将______。(填:上升、下降或不变)

三、(14分)

1. 氢气分子($H_2$)的转动特征温度 $\Theta_r$ /K＝87.5,氯气分子($Cl_2$)的 $\Theta_r$ /K＝0.35。若将它们视为理想气体近似处理,试判断在同温同压下,哪种气体的摩尔转动熵较大并简述理由。

2. 试计算在298.2 K,101 325 Pa 下,氖($M$ ＝20.18)的摩尔平动亥姆霍兹自由能为多少?(将氖气视为理想气体),$k$ ＝1.381×10$^{-23}$ J·K$^{-1}$,$h$ ＝6.626×10$^{-34}$ J·s

四、(15分)

反应 $C_6H_{12}(g)$ —— $C_5H_9CH_3(g)$ 的 $K_p^\ominus$ 与 $T$ 的关系为 $\ln K_p^\ominus = 4.184 - \frac{2\,059}{T/K}$

1. 计算出反应在298.2 K 时反应的 $\Delta_rH_m^\ominus$、$\Delta_rS_m^\ominus$、$\Delta_rG_m^\ominus$ 值各是多少?

2. 试计算在500 K，总压力为2×101 325 Pa 下，$C_6H_{12}$和 $C_5H_9CH_3$混合气中，$C_6H_{12}(g)$的物质量分数在什么范围内，才可以使 $C_6H_{12}(g)$ —— $C_5H_9CH_3(g)$正向反应可以自发进行?(可以视为理想气体反应)。

3. 若将该反应投入工业生产，试用所学的物理化学知识，说明如何选取该反应的生产条件?

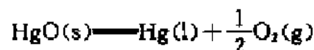
五、(14分)

298 K 时，下列电池的标准电动势为0.926 V

$Pt|H_2(p^\ominus)|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$

1. 写出上面电池的电极反应及电池总反应。

2. 已知 $H_2O(l)$的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_fG_{m,H_2O(l)}^\ominus = -237.2\ kJ\cdot mol^{-1}$，和上面电池的有关数据，试计算下列反应的平衡常数：



$HgO(s)$ —— $Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$

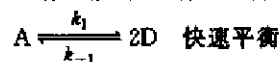
六、(15分)

1. 请根据下列实验数据确立反应级数 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 和速率常数 $k$。

| 实验次数 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $r_0/(10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1})$ | 5.0 | 5.0 | 2.5 | 14.1 |
| $[A]_0/(mol\cdot dm^{-3})$ | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.020 |
| $[B]_0/(mol\cdot dm^{-3})$ | 0.005 | 0.005 | 0.010 | 0.005 |
| $[C]_0/(mol\cdot dm^{-3})$ | 0.010 | 0.015 | 0.010 | 0.010 |

已知 $r_0 = k[A]_0^\alpha[B]_0^\beta[C]_0^\gamma$

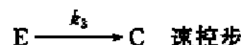
2. 有人推测上面反应的反应机理为：



$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2D$　快速平衡



$A + D \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B + E$　快速平衡　(D 和 E 为不稳定中间物)



$E \xrightarrow{k_3} C$　速控步

试由反应机理推导出反应的速率方程。你认为此反应机理有可能是该反应的反应机理吗?简述理由。

(以下为结构化学，略)

# 南开大学2000年研究生入学考试试题

考试科目：物理化学（允许自带计算器） 专业：化学类各专业

一、选择题（每小题1分，共4分）

1. 某化学反应 $aA + bB \longrightarrow dD$ 在300 K，101 325 Pa 下于烧杯中进行，反应进度进行1 mol 放热80 kJ·mol$^{-1}$。若在300 K，101 325 Pa 下将该反应安排成可逆电池进行，反应进度进行1 mol 吸热9 kJ·mol$^{-1}$。当在300 K，101 325 Pa 的条件下，该反应进度进行1 mol 可能做的最大非膨胀功为（ ）。

A. 71 kJ B. −71 kJ C. 89 kJ D. −89 kJ

2. 晶体 $CH_3D$ 中的摩尔残余熵 $S_{0,m}$ 为（ ）。

A. $R\ln 2$ B. $\frac{1}{2}R\ln 2$ C. $\frac{1}{3}R\ln 2$ D. $R\ln 4$

3. 某一水溶液中有 $n$ 种溶质，若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开，当达到渗透平衡时，水面上的外压为 $p_w$，溶液面上的外压为 $p_s$，则该体系的自由度数为（ ）。

A. $f = n$ B. $f = n + 1$ C. $f = n + 3$ D. $f = n + 2$

4. 若稀溶液表面张力 $\gamma$ 与溶质浓度 $C$ 的关系为 $\gamma_0 - \gamma = A + B\ln C$（$\gamma_0$ 为纯溶剂表面张力，$A$、$B$ 为常数），则溶质在溶液表面的吸附量 $\Gamma$（表面过剩量）与溶质浓度 $C$ 的关系为（ ）。

A. $\Gamma = -\frac{B}{RT}$ B. $\Gamma = \frac{B}{RT}$ C. $\Gamma = -\frac{B}{RTC}$ D. $\Gamma = \frac{B}{RTC}$

二、填空题（每小题2分，共8分）

1. 某化学反应在恒压、绝热和只做膨胀功的条件下进行，体系的温度由 $T_1$ 升温至 $T_2$，则此过程的焓变______零；如果这一反应在恒温 $T_1$、恒压和只做膨胀功的条件下进行，则其焓变______零。（填等于，小于或大于）

2. 在275 K，纯液体 A 与 B 的蒸气压分别为$3.05\times10^4$ Pa 和$2.12\times10^4$ Pa，若取液体 A 和 B 各1 mol 混合，气液达平衡后，气相总压为$2.45\times10^4$ Pa，气相中 A 的物质量分数为0.58。视气相为理想气体，若以纯液态为标准态，则溶液中 A 的活度等于______。

3. 下列双分子反应：（1）$Br + Br \longrightarrow Br_2$；（2）$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$；（3）$CH_4 + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + HBr$ 在简单碰撞理论中以上三个反应的方位因子分别为 $P_{(1)}$、$P_{(2)}$、$P_{(3)}$。请写出三者由大到小的顺序______。

4. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为：$(NaCl) = 0.512$ mol·dm$^{-3}$，$(Na_2SO_4) = 4.31\times10^{-3}$ mol·dm$^{-3}$，$(Na_3PO_4) = 8.91\times10^{-4}$ mol·dm$^{-3}$。若用该溶胶做电泳实验时，胶粒的电泳方向是______。

三、（15分）

在298.2 K 和101 325 Pa，金刚石和石墨的一些数据如下表所列：

| 物质 | 标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.2 K)/(kJ·mol$^{-1}$) | 标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ (298.2 K)/(J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$) | 密度 $\rho$ (298.2 K)/(g·cm$^{-3}$) |
|---|---|---|---|
| 金刚石 | −395.40 | 2.45 | 3.513 |
| 石 墨 | −393.51 | 5.71 | 2.260 |

1. 请用热力学的方法判断在298.2 K，101 325 Pa 下，金刚石和石墨哪一种晶型稳定？

2. 在298.2 K时，要使石墨转变为金刚石，最小需要多大的压力？（$M_c$ =12.01）

四、(14分)

1. $N_2$分子的转动特征温度 $\Theta_r$ =2.86 K，请计算在298 K时$N_2$(g)的摩尔转动熵为多少？

2. 一定量的氯气为体系，若体系中有2%的$Cl_2$分子由振动基态到第一振动激发态(不到其他激发态)。已知$Cl_2$分子的振动波数 $\tilde{\nu}_1$ =5 569 $cm^{-1}$，请估算体系的温度。

($k$ =1.380 6×$10^{-23}$ J·$K^{-1}$，$h$ =6.626×$10^{-34}$ J·s)

五、(14分)

298 K时反应　$H_2$(g,101 325 Pa)+$Ag_2O$(s)══2Ag(s)+$H_2O$(l)

的恒容反应热 $Q$ = −252.79 kJ·$mol^{-1}$，若将此反应设计成电池，298 K其电动势温度系数为 −5.044×$10^{-4}$ V·$K^{-1}$。试计算出电极

$OH^-$ | $Ag_2O$(s)+Ag(s)

在298 K时的标准电极电势为多少？(已知298 K水的离子积常数 $K_w$ =1.0×$10^{-14}$)

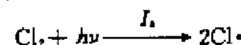
六、(15分)

1. 反应$2Fe^{2+}+2Hg^{2+}$——$Hg_2^{2+}+2Fe^{3+}$曾经用在不同的时间测量溶液的吸光度 $A$ 的方法研究过，初始浓度只含有$Fe^{2+}$和$Hg^{2+}$，在所用波长下，吸光度由于产物吸收的增加而增加。在温度为353 K时测得Ⅰ，Ⅱ两组数据。Ⅰ组起始浓度：$[Fe^{2+}]_0=[Hg^{2+}]_0$=0.1 mol·$dm^{-3}$，Ⅱ组起始浓度：$[Fe^{2+}]_0$=0.1 mol·$dm^{-3}$，$[Hg^{2+}]_0$=0.001 mol·$dm^{-3}$。

| Ⅰ组：$t$/ $10^5$ s | 0 | 1 | 2 | ∞ |
|---|---|---|---|---|
| $A$ (吸光度) | 0.10 | 0.40 | 0.50 | 0.70 |
| Ⅱ组：$t$/ $10^5$ s | 0 | 0.5 | 1 | ∞ |
| $[Hg^{2+}]$ $10^{-3}$ mol·$dm^{-3}$ | 1 | 0.585 | 0.348 | 0 |

若该反应的速率方程为 $r=k[Fe^{2+}]^x[Hg^{2+}]^y$，请确定出 $x$ 和 $y$ 的值。

2. 用汞灯照射溶解在$CCl_4$溶液中的氯气和正庚烷。由于$Cl_2$吸收了 $I_a$ (mol·$dm^{-3}$·$s^{-1}$)的辐射引起链反应，其反应机理为



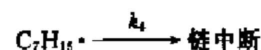
$$Cl_2+h\nu \xrightarrow{I_a} 2Cl\cdot$$



$$Cl\cdot+C_7H_{16} \xrightarrow{k_2} HCl+C_7H_{15}\cdot$$



$$C_7H_{15}\cdot+Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_7H_{15}Cl+Cl\cdot$$



$$C_7H_{15}\cdot \xrightarrow{k_4} \text{链中断}$$

该反应的计量方程为：$C_7H_{16}+Cl_2 \longrightarrow C_7H_{15}Cl+HCl$

请由反应机理推导出 $-\frac{d[Cl_2]}{dt}$ 的速率方程。

(以下为结构化学，略)

# 吉 林 大 学
## 二〇〇〇年攻读硕士学位研究生入学考试试题

报考专业：化学系各专业

研究方向：各方向

考试科目：物理化学（含结构化学）

注意：1. 答案一律书写在答题纸上

2. 题签随答题纸交回

一、（15分）将298 K、$p^\ominus$ 压力下的1 $dm^3$ $O_2$（理想气体）绝热不可逆压缩到5× $p^\ominus$，消耗功502 J，求终态的 $T_2$、$S_2$ 及 $\Delta H$、$\Delta G$。已知 $S_m^\ominus(O_2, 298\ K) = 205.14\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

二、（15分）在250～400 K 温度范围内，反应 $NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g)$ 的平衡常数与温度的关系为 $\lg K_p^\ominus = 16.2 - \frac{9\ 127}{T}$

(1) 计算300 K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$；

(2) 在300 K 时，若反应开始只有 $NH_4Cl$ 固体（放在一真空容器内），求平衡时 $HCl(g)$ 的分压；

(3) 求(2)中反应平衡时体系的自由度。

三、（8分）在275 K，纯液体 A、B 的蒸气压分别为 $2.95 \times 10^4$ Pa 和 $2.00 \times 10^4$ Pa，若取 A、B 各3 mol 混合成实际溶液，其蒸气总压为 $2.24 \times 10^4$ Pa，气相中 A 的摩尔分数为0.52，假设蒸气为理想气体，试计算

(1) 溶液中 A、B 组分的活度及活度系数（以纯态为标准态）；

(2) 形成溶液的混合自由能 $\Delta_{mix} G_m$。

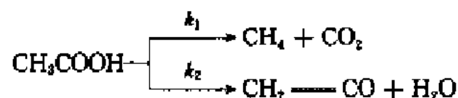
四、（12分）可逆电池 $H_2(g, p^\ominus)|HCl(0.01\ mol/L)|AgCl(s), Ag(s)$ 的电动势与温度的关系为 $E = -0.096 + 1.90 \times 10^{-3} T - 3.041 \times 10^{-6} T^2$

(1) 写出电极、电池反应（设电池产生1 mol 电子电量）；

(2) 计算25 ℃时电池的电动势，电池反应的 $\Delta_r S_m$ 及热量 $Q_r$；

(3) 电池反应的 $\Delta C_{p,m}$。

五、（10分）用高温裂解法从醋酸制取烯酮时发生如下的平行反应



$$CH_3COOH \begin{cases} \xrightarrow{k_1} CH_4 + CO_2 \\ \xrightarrow{k_2} CH_2 = CO + H_2O \end{cases}$$

已知916 ℃时，$k_1 = 3.74\ s^{-1}$，$k_2 = 4.65\ s^{-1}$，试求

(1) 醋酸反应掉99%时所需要的时间；

(2) 在此温度下烯酮的最高收率 $\left( = \frac{n_{烯酮}}{n_{已转化的醋酸}} \right)$；

(3) 若上述反应的指前因子相同，活化能 $E_1 > E_2$ 时，为提高反应产物中烯酮的比例，应采取什么措施（要说明理由）。

（以下为结构化学，略）

# 一九九七年清华大学(硕)士生入学考试试题专用纸

准考证号________ 系 别 化 学 考试日期 97.1

专 业__________________ 考试科目 物理化学

试题内容:

一、填空题:(共40分)

1. 反应 $C(s)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298 K)<0,若此反应在一绝热恒容的容器中进行,则 $\Delta T$ ______ 0,$\Delta H$ ______ 0,$\Delta S$ ______ 0。(填>,=或<)

2. 1 mol 范德华气体由初始态 $T_1$、$V_1$ 经一绝热过程变化到 $T_2$、$V_2$,若该气体的 $C_{V,m}$ 可视为常数,则此过程 $\Delta S =$ ______。

3. 一个由极大数目的三维平动子组成的粒子体系运动于边长为 $a$ 的立方容器中,体系的体积、粒子质量和温度有如下关系:

$h^2/8ma^2 = 0.100\ kT$

则处于能级 $\varepsilon_1 = 9h^2/4ma^2$ 和 $\varepsilon_2 = 27h^2/4ma^2$ 上的粒子数目之比 $N_2/N_1 =$ ______。

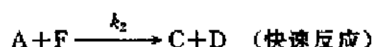
4. $NH_4HS(s)$ 放入抽空的瓶内发生分解 $NH_4HS(s)=NH_3(g)+H_2S(g)$,则分解反应达到平衡时该体系的独立组分数为______,自由度数为______,在25 ℃时测得体系达平衡时的压力为66.66 kPa,若此温度时 $NH_3$ 的分压为13.33 kPa,要使 $NH_3$ 和 $H_2S$ 的混合气体体系中不形成 $NH_4HS$ 固体,则应将 $H_2S$ 的分压控制在小于______ kPa。

5. 25 ℃时,电极的反应 $O_2+2H^++2e^-=H_2O_2$,标准电极电势为0.68 V,而 $\varphi^\ominus(OH^-/O_2)=0.401$ V,则电极反应 $H_2O_2+2H^++2e^-=2H_2O$ 的电极在25 ℃时的标准电极电势 $\varphi^\ominus =$ ______。

6. 25 ℃,0.001 $mol\cdot kg^{-1}$ $CaCl_2$ 和0.002 $mol\cdot kg^{-1}$ $ZnSO_4$ 混合液的离子强度 $I =$ ______。混合液中 $CaCl_2$ 的平均离子活度系数 $\gamma_\pm =$ ______。(德拜-休格尔公式中的 $A$ 为0.509或 $C$ 为1.171 $(kg\cdot mol^{-1})^{1/2}$)。

7. 反应 $2A+B \longrightarrow 2C+D$ 的速率方程式为 $r = k[A][B]$

其反应历程为:$A+B \xrightarrow{k_1} C+F$ (速控步)

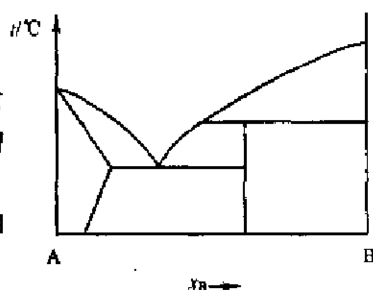


$A+F \xrightarrow{k_2} C+D$ (快速反应)

$k$ 与 $k_1$、$k_2$ 的关系为______。

8. 将三根内径相同的玻璃毛细管分别插入三个装有 $H_2O$、乙醇水溶液和 NaCl 水溶液的水槽中,若三个水槽中的液面相同,则毛细管中液面最高的是______。

9. 附图-12为 A-B 体系的固-液平衡相图:请填出相区的相态。(液相用 L 表示,固溶体用 $S_1$,$S_2$,…表示)。



附图-12

10. 若气相的一级反应 $A \longrightarrow 2B$ 在一恒容的容器中进行,反应可进行到底,则反应容器中总压与时间的关系式为______,(用 $p_t$ 表示某一时刻压力,$p_\infty$ 表示反应进行完时压力,$k$ 表示速率系数)。

11. 某气体在等温可逆膨胀过程中，服从状态方程 $pV_m = RT + Bp$，其可逆功表示式为______。

二、将装有0.288 9 g $N_2O_4(g)$的玻璃小泡放入容积为0.500 0 $dm^3$的石英容器中，将此容器抽成真空并放入温度为35 ℃的恒温槽中，然后打破玻璃小泡(体积忽略不计)，最后达下述反应平衡：$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$。已知下述数据：

| 物　质 | $N_2O_4(g)$ | $NO_2(g)$ |
|---|---|---|
| $\Delta_f H_m^{\ominus}$ (298 K)/($kJ \cdot mol^{-1}$) | 9.16 | 33.2 |
| $S_m^{\ominus}$ (298 K)/($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) | 304.2 | 240.0 |

反应在25～35 ℃范围内，$\Delta C_p = 0$

(1) 求上述反应在25 ℃和35 ℃时的 $K^{\ominus}$；

(2) 求容器中混合气体在35 ℃时的平衡总压。(15分)

三、在660.7 K 时，金属 K 和 Hg 的蒸气压分别是433.2和127.6 kPa，在 K 和 Hg 的摩尔数相同的溶液上方，K 和 Hg 的蒸气压分别为142.6和1.733 kPa，计算：

(1) K 和 Hg 在溶液中的活度和活度系数，并指明其标准态。

(2) 将0.5 mol 的 K 和0.5 mol 的 Hg 在等温等压下混合，求此混合过程 $\Delta_{mix}G$。(10分)

四、气相反应$2NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NO_2F(g)$的反应速率方程式为 $r = -\dfrac{d[F_2]}{dt} = k[NO_2][F_2]$，且300 K 时 $k = 38\ dm^3 \cdot (mol \cdot s)^{-1}$，将2 mol $NO_2(g)$和1 mol $F_2(g)$在400 $dm^3$的反应釜中混合，试计算反应10 s 后 $NO_2$、$F_2$、$NO_2F$ 在反应釜中的物质的量。(10分)

五、电池 Zn(s)|$ZnCl_2$(0.555 $mol \cdot kg^{-1}$)|AgCl(s)|Ag 在298 K 时 $E = 1.105$ V。已知 $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$，$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0.763$ V，$\varphi^{\ominus}(Ag^{2+}/Ag) = 0.799$ V，$K_{sp}^{\ominus}(AgCl) = 1.74 \times 10^{-10}$。

(1) 写出此电池的电极及电池反应(电池反应电荷数为2)；

(2) 求电池反应在298 K 的标准平衡常数 $K^{\ominus}$；

(3) 求上述电池中 $ZnCl_2$的 $\gamma_{\pm}$；

(4) 当上述电池可逆放电2 F 时，电池反应热是多少？

(5) 若电池反应在恒压反应釜中进行，反应热是多少？(15分)

六、已知 $H_2O(l)$在298 K 时的表面张力 $\gamma = 0.072\ 75\ N \cdot m^{-1}$，摩尔质量 $M = 0.018\ kg \cdot mol^{-1}$，密度 $\rho = 10^3\ kg \cdot m^{-3}$。273 K 时水的饱和蒸气压为610.5 Pa，在273～293 K 温度区间 $H_2O(l)$的平均摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m = 40.67\ kJ \cdot mol^{-1}$，求293 K，半径为$10^{-9}$ m 的水滴的饱和蒸气压。(10分)

# 一九九八年清华大学(硕)士生入学考试试题专用纸

准考证号________ 系 别________ 考试日期 98.1

专 业____________ 考试科目 物理化学

试题内容:

一、填空题(每空2分,共24分)

1. 1 mol 理想气体经节流膨胀(即 Joule-Tomson 实验)压力自 $p_1$ 降低到 $p_2$,此过程的 $\Delta A$ ______ 0、$\Delta U$ ______ 0。(填>、=或<)

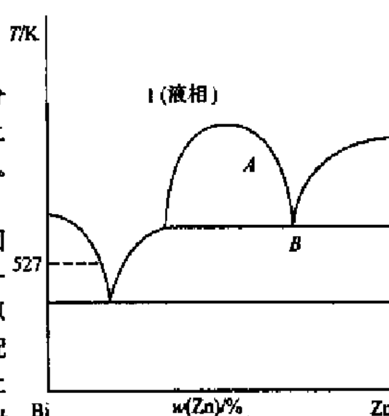
2. 298 K 时,HCl(g)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -92.31\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,HCl(g)的无限稀释摩尔溶解焓(即1 mol HCl(g)溶于水形成无限稀薄溶液时的 $\Delta H$)为 $-75.13\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。若以 $b = b^\ominus$ 但仍遵守亨利定律的溶液作标准态,则 HCl(aq)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ (HCl,aq) = ______。

3. 附图-13为 Bi-Zn 二组分体系的固液平衡相图。

(1) $A$ 区的平衡相态为______,

$B$ 区的平衡相态为______,

(2) 527 K 时,纯 Bi(s)和含93% Bi(质量百分数)的溶液成相平衡。若以纯 Bi(s)作标准态,则上述溶液中 Bi 的活度为______,活度系数为______。(Bi 和 Zn 的相对原子质量分别为209和65.39)




附图-13

4. 某原子的电子基态与第一激发态的能级间隔 $\Delta\varepsilon = 1.38 \times 10^{-20}$ J,基态能级是非简并的,第一激发态的简并度为3,若其他能级可被忽略,且以基态作为能量的零点,298 K 时,此原子的电子配分函数 $q_e$ = ______。当体系平衡时,在此二能级上的粒子数之比 $N_2/N_1$ = ______。(玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$)。

5. 对大多数纯物质的液体来说,当温度升高时,其表面张力______。

6. 实验测得反应2A+B ══ C+D 的速率方程式为 $r = k_1[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$,若反应物的起始浓度为 $[\mathrm{A}]_0 = 2[\mathrm{B}]_0$,则速率方程式可写为:$r = k_2[\mathrm{A}]^3$,$k_1$ 与 $k_2$ 的关系为 $k_1$ = ______ $k_2$。

7. 在电池______中进行的反应是 $\mathrm{Ni(s) + H_2O(l) \longrightarrow NiO(s) + H_2(g)}$

二、选择填空题:(每题2分,共12分)

1. 若理想气体反应 $0 = \sum \nu_B \mathrm{B}$ 在 $T_1 \sim T_2$ 的温度区间内,各物质均无相变,且 $\Delta C_p < 0$($\Delta C_p = \sum \nu_B C_{p,B}$),则在此温度区间内,反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度升高而(　　)。

(a) 增大　(b) 减小　(c) 不变　(d) 无法确定其变化

2. 某纯物质的液体凝固时,液体的密度大于固体的密度,则该液体的凝固点随压力升高而(　　)。

(a) 升高　(b) 降低　(c) 不变　(d) 不能确定其变化

3. 对于组成不变的均相封闭系统,在 $W' = 0$ 的条件下,$(\partial U/\partial S)_V$ = (　　)。

(a) $(\partial A/\partial V)_T$　(b) $(\partial H/\partial S)_p$　(c) $(\partial U/\partial V)_S$　(d) $(\partial G/\partial T)_p$

4. 在浓差电池 $\mathrm{Cl_2}(g, p^\ominus)|\mathrm{HCl}(a_\pm = 0.1)|\mathrm{HCl}(a_\pm = 0.01)|\mathrm{Cl_2}(g, p^\ominus)$ 中,电池的电

动势是 $E$,液接电势是 $E_j$,则(　　)

(a) $E>0, E_j>0$　(b) $E>0, E_j<0$　(c) $E<0, E_j>0$　(d) $E<0, E_j<0$

5. 在平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$ 中,$k_1=10\ \text{min}^{-1}$, $k_2=20\ \text{min}^{-1}$,在反应过程中产物 B 和 C 的浓度之比[B]/[C]=(　　)。

(a) 1　　(b) 2　　(c) 0.5　　(d) 不能确定

6. 当反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$ 在某给定条件下达到平衡时,若保持其他反应条件不变,而将 $CaCO_3(s)$ 的颗粒变小,平衡将(　　)。

(a) 向左移动　　(b) 向右移动　　(c) 不移动　　(d) 不能确定其移动方向

三、计算题

1. 在熔点附近的温度范围内,$TaBr_5$ 固体的蒸气压与温度的关系为:

$\lg(p/\text{kPa})=1.696-\frac{5\ 650}{T}$;液体的蒸气压与温度的关系为 $\lg(p/\text{kPa})=7.296-\frac{3\ 265}{T}$。试求 $TaBr_5$ 三相点的温度和压力,并求三相点时的摩尔蒸发焓及摩尔熔化焓。(12分)

2. 在1 000 ℃时,将4.4克 $CO_2(g)$ 充入一放有过量碳的容积为1 $dm^3$ 的容器中,发生下述反应:$CO_2(g)+C(s) \longrightarrow 2CO(g)$

当反应达平衡时,混合气体的平均摩尔质量为36 $g\cdot mol^{-1}$。

(1) 计算此反应在1 000 ℃时的 $K^\ominus$ 及容器中的平均压力。

(2) 当反应达平衡时,充入一些 He(g),使反应压力增加一倍,求当反应重新达平衡时 CO(g) 的质量。

(3) 如果当反应温度升高10 ℃时,$K^\ominus$ 的值增加一倍,求此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$(假设 $\Delta C_p=0$)。(14分)

3. 电池 $Pb|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(a_1), S_2O_8^{2-}(a_2=1)|Pt$

(1) 写出此电池的电极与电池反应;

(2) 已知298 K 时,$PbSO_4$ 的溶度积 $K_{sp}^\ominus=1.67\times10^{-8}$, $\varphi^\ominus(Pb^{2+}/Pb)=-0.126$ V, $\varphi^\ominus(SO_4^{2-}, S_2O_8^{2-}/Pt)=2.01$ V,求此电池298 K 时的 $E^\ominus$。

(3) 当此电池在端电压为1 V 的情况下,不可逆放电96 500 C 时,电池反应热为 −151.61 kJ,计算电池中 $SO_4^{2-}$ 的活度 $a_1$。已知 $(\partial E/\partial T)_p=-4.9\times10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1}$。(14分)

4. 当一气相反应 $2A \longrightarrow P$ 在一密闭容器中进行时,实验测得反应器内气体的总压随时间的变化如下:

| $t$/s | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$/kPa | 53.2 | 42.9 | 38.4 | 35.7 | 34.1 |

(1) 求此反应的级数和速率系数

(2) 当反应物消耗掉60%时需多少时间?(14分)

5. (1) 20 ℃时将半径为 $5\times10^{-5}$ m 的毛细管插入盛有汞的容器中,在毛细管内的汞面下降高度为11.10 cm,若汞与毛细管壁的接触角为140°、汞的密度为 $1.36\times10^4\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,求汞的表面张力。

(2) 若20 ℃时水的表面张力为0.072 8 $N\cdot m^{-1}$,汞-水的界面张力为0.375 $N\cdot m^{-1}$,试判断水能否在汞的表面铺展开?(10分)。

# 一九九九年清华大学硕士生入学考试试题专用纸

准考证号________　系　别________　考试日期________

专　业________________　考试科目　物理化学

试题内容：

一、填空(在括号中填表示式、文字、数值、<、=或>)(25分)

1. 在298 K时反应$2CO(g)+O_2(g)$══$2CO_2(g)$的$\Delta_r H_m^\ominus = a$ J·mol$^{-1}$，CO(g)的生成焓为$b$ J·mol$^{-1}$，上述反应中三物质的标准摩尔熵分别为$c$、$d$、$e$ J·mol$^{-1}$，则$CO_2(g)$的生成焓为(　　)J·mol$^{-1}$，CO(g)的燃烧焓为(　　)J·mol$^{-1}$，上述反应的标准平衡常数$K^\ominus$ =(　　)。

2. 1 mol 100 ℃、101 325 Pa的$H_2O(l)$向真空蒸发成同温同压的水蒸气，吸热$a$ J，则$\Delta H$ =(　　)J，$\Delta S$ =(　　)J·K$^{-1}$，$\Delta G$ =(　　)J，$W$ =(　　)J。

3. 理想气体绝热自由膨胀过程，$T_1$(　　)$T_2$，$\Delta S$(　　)0；实际气体绝热自由膨胀过程$T_1$(　　)$T_2$，$\Delta S$(　　)0。

4. 下列四种物质的三相点数据如下表：

| 物质 | 温度/K | 压力/kPa |
|---|---|---|
| Hg | 234.27 | $1.7\times10^{-7}$ |
| $C_6H_6$ | 278.62 | 4.813 |
| $HgCl_2$ | 550.15 | 57.329 |
| Ar | 92.95 | 68.741 |

某高原地区的大气压力为61.328 kPa，若将上述四种固态物质在该地区加热，则(　　)将直接升华。

5. $AlCl_3$溶于水后水解并有$Al(OH)_3$沉淀生成，此系统的组分数为(　　)，自由度数为(　　)。

6. 沸点降低公式$\Delta T_b = K_b b_B$适用于(　　)溶质的(　　)溶液。

7. 已知NaCl溶于水是吸热过程，在25 ℃、$10^5$ Pa下，将1 mol $H_2O(l)$加入大量无限稀薄的NaCl水溶液中，则此过程的$\Delta H$ =(　　)J。

8. 在298 K $p^\ominus$下，1 mol A(l)与1 mol B(l)混合形成理想溶液，则$\Delta_{mix}S$ =(　　)J·K$^{-1}$，$\Delta_{mix}V$ =(　　)m$^3$，$\Delta_{mix}C_p$ =(　　)J·K$^{-1}$。

9. 已知反应$2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(g)$在1 000 K时$K^\ominus$ = 3.15，如果$SO_2$和$O_2$的分压分别为20 625 Pa和10 132.5 Pa，则$SO_3$的分压必须低于(　　)Pa才能使反应向右进行，此时各物质的化学势服从关系(　　)。

10. 已知298 K时，反应$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)$的$K^\ominus$(298 K) = $1.17\times10^{80}$，$\Delta_r H_m^\ominus$(298 K) = −488 kJ·mol$^{-1}$，假设此反应的$\Delta_r C_p = 0$，则$K^\ominus = 1.29\times10^{20}$时的反应温度为(　　)K。

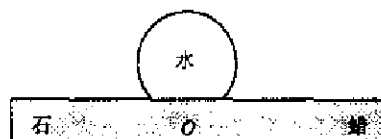
11. 胶体的基本特征是(　　)。

12. $\zeta$电位是(　　)之间的电位差，它的大小是(　　)的标志。

13. 乳浊液分为（　　和　　）两类。对于指定的油和水，形成哪种乳浊液，主要决定于（　　）。

14. 电泳是（　　）的定向移动。对于指定的分散相和介质，在一定温度下电泳速度取决于（　　）。

15. 水滴在石蜡表面上平衡状态如附图-14，试在 $O$ 点处画出三个界面张力 $\gamma_{l-g}$、$\gamma_{s-g}$、$\gamma_{s-l}$ 的方向以及接触角 $\theta$。若往水滴中加入少量表面活性剂，$\theta$ 将（　　）。




附图-14

16. 根据 Boltzmann 分布定律，在最可几分布时，分布在两个非简并能级 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 上的分子数之比 $n_1/n_2$ =（　　）。

17. 电池阴极的电极电势随放电电流的增大而（　　）；电解池阴极的电极电势随通过电流的增大而（　　）。

18. 298 K 时，HAc、NaAc 和 NaCl 的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty$ 分别为 $390.72\times10^{-4}$、$91.01\times10^{-4}$ 和 $120.45\times10^{-4}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$，且氢离子的极限电迁移率 $u^\infty(H^+)=36.2\times10^{-8}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}\cdot V^{-1}}$，则在无限稀薄的 HCl 溶液中 $H^+$ 的迁移数为（　　）。

19. 在25 ℃时 $H_2$ 在 Zn 上的超电势为0.700 V，$\varphi^\ominus(Zn^{2+}|Zn)=-0.763$ V，在电解 $Zn^{2+}(a_\pm=0.01)$ 水溶液时，为确保无 $H_2$ 放出，应将溶液控制在 pH（　　）。

20. BET 吸附理论与 Langmuir 理论的主要不同点是（　　）。

21. 某非挥发性溶质的溶液通过半透膜与纯溶剂达渗透平衡，则此时溶液的蒸气压一定（　　）纯溶剂的蒸气压。

22. 某反应的半衰期与反应物的初始浓度成正比，则该反应是（　　）级反应。

23. 已知系统中反应 A+B ═ C 和副反应 A+B ═ D 的活化能分别为105 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 46 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，为了抑制副反应，应该（　　）系统温度。

24. 液接电势的产生原因是（　　）。已知298 K 时 $\varphi^\ominus(Cl^-|AgCl|Ag)=0.222$ V，实验测得电池

$Ag|AgCl|KCl(0.50\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}},\ \gamma_\pm=0.649)|KCl(0.05\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}},\ \gamma_\pm=0.812)|AgCl|Ag$

的电动势为0.052 3 V，此二 KCl 溶液间的液接电势为（　　）V。

二、在下列各题中，将你认为正确的序号填入括号中（10分）

1. 298 K 时下列数据可从手册中查找（　　）。

(1) 标准生成焓；(2) 溶液中物质的活度系数；(3) 标准摩尔熵；(4) 电解质溶液的摩尔电导率；(5) 化学反应的速率系数；(6) 电极的超电势。

2. 能使气体液化的最高温度是（　　）。

(1) 沸点；(2) 临界温度；(3) Boyle 温度；(4) 分子的转动特征温度。

3. 在统计热力学中，零点能（基态分子的能量）的选择可影响下列各量的值（　　）。

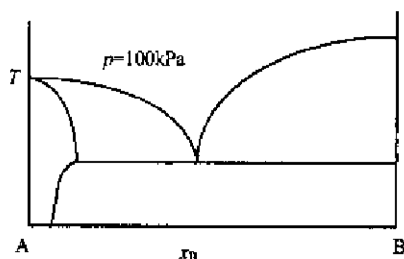
(1) 内能 $U$；(2) 熵 $S$；(3) 压力 $p$；(4) Gibbs 函数 $G$；(5) 热容 $C_p$。

4. 对于指定的系统，下列各量只是温度的函数（　　）。

(1) 纯物质固液平衡时的压力；(2) 溶液的渗透压；(3) 纯液体的蒸气压；(4) 理想气体

的焓；(5) 化学反应的标准平衡常数；(6) 标准电极电势；(7) 振动熵；(8) 化学反应的速率系数。

5. A-B 的气-液及液-液相图 ($T$-$x$) 如附图-15：



附图-15

液体 A 与液体 B 的关系为(　　)。

(1) A 与 B 完全互溶；

(2) A 与 B 部分互溶；

(3) A 与 B 完全不互溶；

(4) A 微溶于 B，而 B 不溶于 A；

(5) A 不溶于 B，而 B 微溶于 A。

6. 催化剂的作用是(　　)。

(1) 只加快正反应的速率；(2) 提高反应物的平衡转化率；(3) 缩短反应达到平衡的时间；(4) 改变反应的机理；(5) 改变 $\Delta_r G_m^\ominus$。

7. 混合等体积的800 mol·m$^{-3}$ KBr 溶液和100 mol·m$^{-3}$ $AgNO_3$溶液制备 AgBr 溶胶。为了使该溶胶较快地聚沉，应加入(　　)。

(1) $CaCl_2$；(2) $Na_2SO_4$；(3) $MgSO_4$；(4) NaCl。

8. 对于下列电解质，$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$。(　　)

(1) HAc；(2) $CaCO_3$；(3) NaCl；(4) $NH_3 \cdot H_2O$；(5) AgCl。

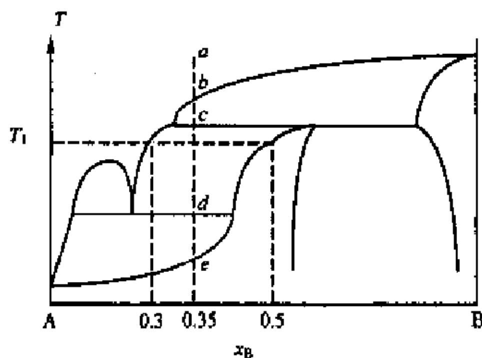
三、(10分) 由手册查得液态光气 COCl(l)的正常沸点为8.3 ℃，汽化焓为24.4 kJ·mol$^{-1}$，−5 ℃时的蒸气压为60.44 kPa，液体和气体的热容 $C_{p,m}$ 均为67.0 J·K$^{-1}$ mol$^{-1}$。

1. 在8.3 ℃及101.325 kPa 下，1 mol COCl(g)冷凝成液体，试计算此过程的 $\Delta S$ 和 $\Delta U$。

2. 在 −5 ℃及101.325 kPa 下，1 mol COCl(g)冷凝成液体，试计算此过程的 $\Delta G$，根据热力学原理说明此过程为什么是自发过程。

四、(8分) 某非挥发性溶质的水溶液是理想溶液，已知该溶液在258.2 K，101 325 Pa 时与纯冰平衡共存，试求该溶液在298.2 K 时的蒸气压和渗透压。已知冰的融化焓为6.008 kJ·mol$^{-1}$，298.2 K 时水的蒸气压为3 160 Pa。

五、(10分) 在101 325 Pa 下 A-B 的固-液相图 ($T$-$x$ 图) 如附图-16。



附图-16

1. 请填出相图中各相区(包括三相线)所代表的相态；

2. 将100 mol 的熔融物自 $a$ 点冷却，请画出步冷曲线并在曲线的所有转折点处标明相应的物系点。当温度降至 $T_1$ 时系统的相态如何，并计算此时各相中所含的物质的量。

六、(8分) 298 K 时，已知 $PbSO_4$ 的溶度积为 $1.67\times10^{-8}$，电极 $Pb^{2+}|Pb$ 和 $S_2O_8^{2-}, SO_4^{2-}|Pt$ 的标准电极电势分别为 $-0.126$ V 和 2.01 V。

1. 试计算电池 $Pb|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(a_1), S_2O_8^{2-}(a_2=1)|Pt$ 的标准电动势 $E^{\ominus}$；

2. 在298 K 及101.325 Pa 时实验测得，上述电池在端电压为1 V 时不可逆放电96 500 C 的情况下热效应为 $-151.6$ kJ，且 $(\partial E/\partial T)_p = -4.9\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$，试求活度 $a_1$。

七、(9分) 在25 ℃时，用一机械小铲子刮去稀肥皂水上很薄的表面层300 cm²，这样得到2 cm³溶液，发现其中肥皂含量为 $4.013\times10^{-5}$ mol，而体相中同样体积的溶液中肥皂含量为 $4.000\times10^{-5}$ mol。假设此稀溶液的表面张力与浓度 $c$ 成直线关系，试计算该溶液的表面张力。已知25 ℃时纯水的表面张力 $\gamma=0.072\ N\cdot m^{-1}$。试说明解题中作了什么近似。

八、(10分) 液相反应 $A+2B \longrightarrow P$ 的活化能为45.2 kJ·mol⁻¹，在298 K 时当两个反应物的初始浓度为 $a_1=\frac{1}{2}b_1=400\ mol\cdot m^{-3}$ 时，测得如下数据：

| $t$/min | 0 | 2.5 | 5.0 | 7.5 | 10.0 |
|---|---|---|---|---|---|
| [A]/(mol·m⁻³) | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 |

当两个反应物的初始浓度为 $a_2=\frac{1}{200}b_2=40\ mol\cdot m^{-3}$ 时，测得 A 每消耗掉一半所需的时间是固定的。

1. 试求反应对 A 和 B 的级数以及反应速率系数，并写出速率方程微分式。

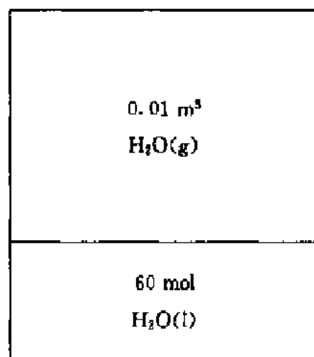
2. 为使上述第一个样品的反应物在5 min 内消耗掉75%，反应温度应控制在多少？

九、(10分) 有一密闭容器，温度为100 ℃，如附图-17所示。容器内有液态水和水蒸气(理想气体)，其中水蒸气的体积为0.01 m³，$H_2O(l)$ 的物质的量为60 mol。若将容器的温度升至110 ℃，试求此过程所需要的热量。已知：

$C_{p,m}(H_2O,g)=35\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，

$C_{p,m}(H_2O,l)=75\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，

100 ℃时水的汽化焓 $\Delta_l^g H_m=40.6\ kJ\cdot mol^{-1}$。




附图-17

# 厦门大学1999年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(单、统考同卷)

招生专业 化学系各专业 考试课程 物理化学

研究方向 化学系各研究方向

一、(本题15分)

某气体的状态方程为 $pV=n(RT+Bp)$,其中 $B=0.030\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$,该气体的 $C_{p,m}/(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})=27.20+4.81\times10^{-2}(T/\mathrm{K})$。试计算当3.00 mol 该气体由600 K、$10\times p^{\ominus}$ 变至300 K、$5\times p^{\ominus}$ 的 $\Delta S$、$\Delta H$ 和 $\Delta U$。

二、(本题15分)

求下列非均相反应在298 K 时平衡常数 $K_a^{\ominus}$



$2Ag(s)+Hg_2Cl_2(aq)$——$2AgCl(aq)+2Hg(l)$

已知 $Hg_2Cl_2(s)$和 $AgCl(s)$在水中的饱和浓度分别为$6.5\times10^{-7}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$和$1.3\times10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,其标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为$-210.66$和$-109.72\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

三、(本题15分)

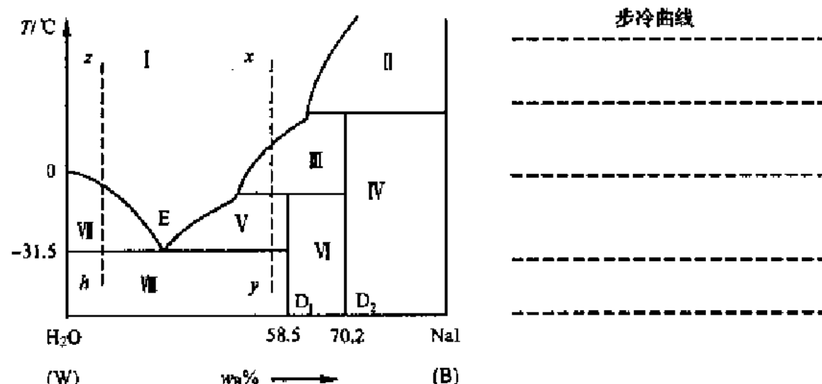
依 $H_2O$-NaI 二元固液体系相图,请任选下列两小题解答:

(1) 将各相区相态填入表格。

(2) 将化合物 $D_1$和 $D_2$所属类型及具体分子式填入表格。

(3) 在相图右边虚线处画出图中自状态点 $x$ 到 $y$,$z$ 到 $h$ 两条步冷曲线,并在诸线段中分别标明自由度数 $f=$?

(已知分子量:$M_{NaI}=127$,$M_{H_2O}=18$;$w_B$ %为质量百分数)




附图-18

| 相 区 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ | Ⅳ | Ⅴ | Ⅵ | Ⅶ | Ⅷ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 相态 | | | | | | | | |
| 化合物 | $D_1$: | | | $D_2$: | | | | |

四、(本题15分)

电池 Pt, $H_2(p^\ominus)$|NaOH(稀水溶液)|HgO(s)|Hg, Pt, 298 K 时 $E=0.926\ 1$ V。

(A) 写出电极反应及电池反应。

(B) 求298 K 时电池反应的平衡常数，已知 $F=96\ 500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$。

(C) 已知 $\Delta_f H_m^\ominus$ (HgO) = 90.71 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$\Delta_f H_m^\ominus$ ($H_2O$, l) = −285.84 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，求 $E$(308 K)。

五、(本题15分)

物质 A 的热分解反应：A(g) ⟶ B(g) + C(g) 在密闭容器中恒温下进行，测得其总压力变化如下：

| $t$/min | 0 | 10 | 30 | ∞ |
|---|---|---|---|---|
| $p_{总}/10^6$ Pa | 1.30 | 1.95 | 2.28 | 2.60 |

(1) 试确定反应级数。

(2) 计算速率常数 $k$。

(3) 试计算反应经过40 min 时的转化率。

六、(本题15分)

乙酰胆碱溴化物水解能被酶催化，当底物浓度很高时其极限速率为 $r$，实验测定了一系列温度下之 $r$ 值，取其中二组数据如下：

| $T$/K | $10^5 r/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}})$ |
|---|---|
| 298.2 | 1.93 |
| 308.2 | 2.17 |

当 $[E]_0=1.00\times10^{-11}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求酶-底物络合物[ES]分解为产物的反应在298.2 K 时 $\Delta^{\neq}S_m$ 及 $\Delta^{\neq}H_m$、$\Delta^{\neq}_r G$ 及活化能 $E_2$ (设反应符合 Michaelis 反应历程)。已知 $k_B=1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$。

七、(本题10分)

实验表明氧化亚氮($N_2O$)均相分解的主反应的化学计量式为 $N_2O \longrightarrow N_2+\frac{1}{2}O_2$，速率方程为

$$-\mathrm{d}[N_2O]/\mathrm{d}t = k_1[N_2O]^2/(1+k_2[N_2O])$$

式中

$k_1=10^{19.39}\exp(-342.3\times10^3/RT)$，$k_2=10^{8.69}\exp(-118.8\times10^3/RT)$

(A) 问这反应的活化能是多少？

(B) 求极限情况下的活化能。

# 厦门大学2000年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题(单、统考同卷)

招生专业 化学 考试课程 物理化学(A)

研究方向 化学系各研究方向

一、(10分) 计算2 mol 水在下列过程中的 $\Delta S$、$\Delta F$ 和 $\Delta G$ 的值

(一) 在4 ℃时对液态水增加压力,从 $p^\ominus$ 增大到 $10p^\ominus$。已知水的压缩系数 $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 4.9\times10^{-5}(p^\ominus)^{-1}$,4 ℃时水的体膨胀系数 $\alpha=0$,且水的体积不随压力变化。

(二) 假定液态水温度不在4 ℃,水的体积仍不随压力变化,则上题又如何计算?假定水的体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 2\times10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$

二、(20分) 苯在正常沸点353 K 下的汽化焓 $\Delta_{vap}H_m^\ominus = 30.77\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,今将353 K 及 $p^\ominus$ 下的1 mol $C_6H_6$(l)向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气(设为理想气体),求算如下:

(一) 在此过程中苯吸收的热量 $Q$ 与做的功 $W$;

(二) 苯的摩尔汽化熵 $\Delta_{vap}S_m^\ominus$ 及摩尔汽化自由能 $\Delta_{vap}G_m^\ominus$;

(三) 环境的熵变 $\Delta S_{环}$,并判断上述过程是否为不可逆过程?

(四) 298 K 时苯的蒸气压为多大?

三、(15分) 附图-20为两组分金属于 $p^\ominus$ 下的固液之温度～组成($T\sim x$)图,其中 D 为形成的不稳定化合物,$T_{f,A}$、$T_{f,B}$ 分别为金属 A、B 的熔点。

(一) 注明各相区的相态(请填入下表)

(二) 画出状态点 $d$ 至 $k$ 的步冷曲线(画在附图 -19 右边的虚线处),并标明步冷曲线各线段的自由度数 $f$ 值。

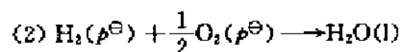
| 相区 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 相态 | | | | | | | | | |

四、(15分) 根据下列298 K 和 $p^\ominus$ 下的数据,计算 HgO 在该温度时的离解压:

(1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265$ V



(Pt)$H_2(p^\ominus)$ | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg(l)



(2) $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \longrightarrow H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^\ominus = -285.85\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(3) 298 K 时下列物质的摩尔熵值:

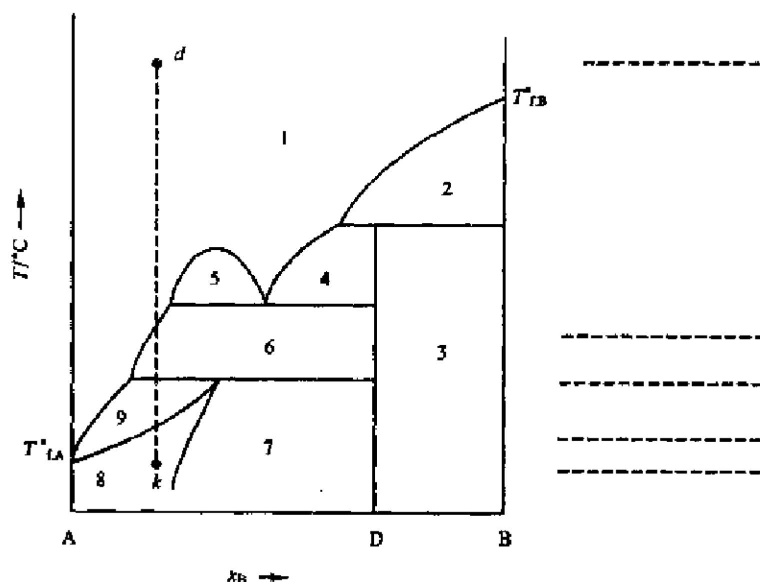
| 化合物 | HgO | $O_2$ | $H_2O$(l) | Hg | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $S_m^\ominus/(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$ | 73.22 | 205.1 | 70.08 | 77.4 | 130.7 |

五、(15分) 以 Ni(s)为电极,KOH 水溶液为电解质的可逆氢、氧燃料电池,在298 K 和 $p^\ominus$ 压力下稳定地连续工作,试回答下述问题:

(1) 写出该电池的表示式,电极反应和电池反应;

(2) 求一个100 W 的电池,每分钟需要供给298 K,$p^\ominus$ 的 $H_2$(g)多少体积?已知该电池反

（图 1）　　　　　　　　　　（步冷曲线）




附图-19

应的 $\Delta_r G_m^\ominus = -236\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$（每 mol $H_2(g)$）($1\mathrm{W}=3.6\ \mathrm{kJ\cdot h^{-1}}$)

(3) 该电池的电动势为多少伏特?

六、(10分) 硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应，其速率常数可用下式表示：

$\ln k = -7\,284.4/(T/\mathrm{K}) + 27.383$

时间以 min 为单位，浓度用 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 表示

(甲) 计算反应的活化能 $E_a$

(乙) 在283 K 时，若硝基异丙烷与碱的浓度均为0.008 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，求反应的半衰期 $t_{1/2}$。

七、(15分) 在298.2 K 时，下列反应可进行到底 $N_2O_5 + NO \longrightarrow 3NO_2$，在 $N_2O_5$ 初始压力为133.32 Pa，NO 为13 332 Pa 时，用 $\lg p(N_2O_5)$ 对时间 $t$ 作图得一直线，相应的半衰期为2.0 h，当 $N_2O_5$ 和 NO 的初压各为6 666 Pa 时，得到如下实验数据：

| $p$(总) /Pa | 13 332 | 15 332 | 16 665 | 19 998 |
|---|---|---|---|---|
| $t$ /h | 0 | 1 | 2 | ∞ |

(甲) 若反应的速率常数方程可表示为 $r = kp^x(N_2O_5)\,p^y(NO)$，从上面给出的数据求 $x$，$y$，$k$ 值。

(乙) 如果 $N_2O_5$ 和 NO 的初始压力分别为13 332 和133.32 Pa，求半衰期 $t_{1/2}$。

# 沈阳化工研究院
# 一九九七年硕士生入学考试
# 物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括10小题,每小题1分,共10分),正确的在题前的括号内画"√",错误的画"×"。

(　　) 1. 一定量某理想气体,从同一始态 $(T_1, p_1)$ 出发,若经等温可逆压缩和经绝热可逆压缩,使其终态体积都为 $V_2$,则此二过程的功相等。

(　　) 2. 100 ℃,101 325 Pa 下的 $H_2O(l)$ 向真空汽化变为同温、同压下的 $H_2O(g)$,是自发过程,其 $\Delta G < 0$。

(　　) 3. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j(j\neq i)}}$ 是化学势,不是偏摩尔亥姆霍兹函数。

(　　) 4. 克拉珀龙方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 不适用于石墨和金刚石两种晶型间的平衡。

(　　) 5. 催化剂的存在不能改变反应的平衡。

(　　) 6. 理想气体是独立子离域子系。

(　　) 7. 物理吸附没有选择性。

(　　) 8. 质量作用定律仅能用于元反应。

(　　) 9. 原电池的阳极电势高,阴极电势低。

(　　) 10. 丁达尔效应的实质是光束照射到分散系统中分散相粒子上时产生的散射现象。

二、选择题(包括8小题,每小题2分,共16分),选择正确答案的编号,填在题后的括号内:

1. 已知 $CH_3COOH(l)$、$CO_2(g)$、$H_2O(g)$和 $H_2O(l)$的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298\ K)$ 分别为$-484.5$、$-393.5$、$-241.8$和$-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$,则 $CH_3COOH(l)$的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(298\ K)$为(　　)。

(A) $-786.1\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(B) $-874.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

(C) $150.8\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(D) $-194.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

2. 液体 A 与 B 可混合成理想液态混合物(理想溶液)。已知在同一温度下纯 A 的蒸气压小于纯 B 的蒸气压,当在一定温度下 A 与 B 形成的混合物达到气、液两相平衡时,则 B 在气相中的摩尔分数 $y_B$ 与在液相中的摩尔分数 $x_B$ 间有(　　)。

(A) $y_B < x_B$　　(B) $y_B = x_B$　　(C) $y_B > x_B$

3. 某气体在300 K,$4.00\times10^5$ Pa 下的逸度因子为1.04,则其逸度为(　　)。

(A) $4.16\times10^5$ Pa　　(B) $3.85\times10^5$ Pa　　(C) $0.26\times10^5$ Pa

4. 同一温度压力下,一定量某纯物质的熵有(　　)的关系。

(A) $S$(气) $>$ $S$(液) $>$ $S$(固)　　(B) $S$(固) $>$ $S$(液) $>$ $S$(气)

(C) $S$(气) $=$ $S$(液) $=$ $S$(固)

5. 某化学反应,其反应物消耗3/4所需的时间,是它消耗1/2所需时间的2倍,则反应的级

数为(　　)。

(A) 零级　　(B) 一级　　(C) 二级　　(D) 三级

6. 氢和氧的反应发展为爆炸是因为(　　)。

(A) 大量的引发剂引发　　(B) 直接传递的速率增加

(C) 自由基被消除　　(D) 形成分支链反应

7. 已知1 000 ℃时，界面张力 $\gamma[Ag(l)\text{-}g]=9.20\times10^{-5}\ N\cdot m^{-1}$，$\gamma[Ag(l)\text{-}Al_2O_3(s)]=1\ 770\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$，$\gamma[Al_2O_3(s)\text{-}g]=1\ 000\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$。则液态 Ag(l)在 $Al_2O_3(s)$瓷体上的润湿角 $\theta$ 应该是(　　)。

(A) $\theta=90°$　　(B) $\theta<90°$　　(C) $\theta\leqslant90°$

8. 在一支干净的水平放置的玻璃毛细管中部注入一滴纯水，形成一自由移动的液柱。然后用微量注射器向液柱右侧注入少量 NaCl 水溶液，假设接触角不变，则液柱将(　　)。

(A) 向右移动　　(B) 向左移动　　(C) 不移动

三、填空题(每空1分，共16分)，在各题的表格或"＿＿＿"处填上答案：

1. 填写下列过程系统的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ (选择填写：">0"，"=0""<0"或"无法确定")：

| 过　程 | $\Delta U$ | $\Delta H$ |
|---|---|---|
| 炸药在坚固绝热密闭容器中爆炸 | | |
| 非理想气体节流膨胀 | | |

2. 25 ℃时，水的饱和蒸气压为3.17 kPa，某水溶液上方水蒸气的平衡压力为2.37 kPa，若选25 ℃纯水为标准态，则该水溶液中水的活度 $a(H_2O)=$＿＿＿。

3. 分别装有 CO 和 $N_2$的两容器，二者的对比压力和对比体积相等，若 $N_2$的对比温度 $T_r=1.2$，则 CO 的温度应为 $T=$＿＿＿K。已知 CO 的临界温度 $t_C=-140.23$ ℃。

4. 向真空容器内加入固体 $NaHCO_3$，部分分解为 $Na_2CO_3(s)$、$H_2O(g)$及 $CO_2(g)$达成反应平衡，则该系统的(独立)组分数 $C=$＿＿＿，自由度数 $f=$＿＿＿。

5. 系综的定义是：＿＿＿。

6. Langmuir 单分子层吸附理论的基本假设是：

①＿＿＿；

②＿＿＿；

③＿＿＿；

④＿＿＿。

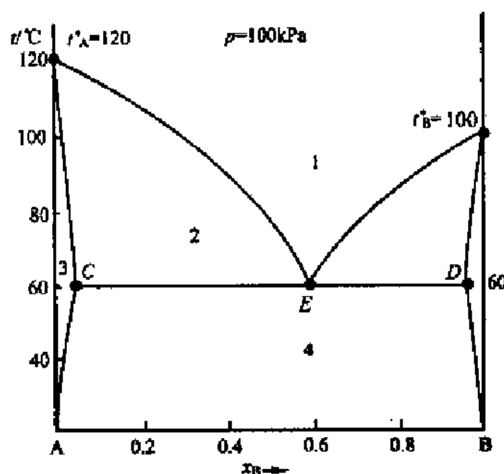
7. 某系统的分子仅分布于基态和第一激发态。已知基态能级的能量和简并度分别为 $\varepsilon_0$ 和 $g_0$；第一激发态能级的能量和简并度分别为 $\varepsilon_1$ 和 $g_1$，则处于两个能级的分子数之比 $N_0/N_1=$＿＿＿(只写出公式)。

8. 实验测得25 ℃，浓度为31.20 $mol\cdot m^{-3}$的醋酸水溶液的电导率 $\kappa=2.871\times10^{-2}\ S\cdot m^{-1}$，则醋酸水溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m=$＿＿＿$S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

9. 今有反应 $CaCO_3(s)$══$CaO(s)+CO_2(g)$，在一定温度下达到平衡，现在不改变温度和 $CO_2$的分压力，也不改变 CaO(s)的颗粒大小，只降低 $CaCO_3(s)$的颗粒大小和直径，增加分散度，则平衡将向＿＿＿(选填"左"或"右")移动。

四、读、作图题(共11分)

A 和 B 在液态部分互溶，它们在100 kPa 下的沸点(标准沸点)分别为 $t_A^* = 120$ ℃和 $t_B^* = 100$ ℃，该二组分的气、液平衡相图如附图-20所示，且知 $C$、$E$、$D$ 三个相点的相组成分别为 $x_{B,C} = 0.05$，$x_{B,E} = 0.65$，$x_{B,D} = 0.97$。




附图-20

(1) (3分) 试将图中1、2、3、4及 $CED$ 线所代表的相区的相数、聚集态及成分[聚集态用 g、l、s 表示气、液、固；成分用(A)、(B)或(A+B)表示]和条件自由度数 $f'$ 填入下表：

| 相区 | 相数 | 聚集态及成分 | 条件自由度数 $f'$ |
|---|---|---|---|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| $\overline{CED}$ 线上 | | | |

(2) (4分) 试计算3 mol B 与7 mol A 的混合物，100 kPa，70 ℃达成平衡时气、液两相各相的物质的量：气相 $n_g$ = ______ mol，液相 $n_l$ = ______ mol。

(3) (4分) 假定平衡相点 $C$ 和 $D$ 所代表的两个溶液均可视为理想稀溶液。试计算60 ℃时纯 A(l)及 B(l)的饱和蒸气压，$p_A^*$ (60 ℃) = ______ kPa，$p_B^*$ (60 ℃) = ______ kPa 及该两溶液中溶质的亨利系数(浓度以摩尔分数表示) $k_{x,B}$ = ______ kPa，$k_{x,A}$ = ______ kPa。

(注：本题不需另写解题过程，仅要求将答案填于空格中)

五、计算题(共32分，各题勿需写计算过程)：

1. (6分) 8 mol $H_2$(g)，由始态400 K，400 kPa，对抗恒外压200 kPa 绝热膨胀至200 kPa，已知 $C_{p,m}(H_2) = 29.3\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，计算终态温度 $T_2$ 及过程的 $Q$、$W$、$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$，并将结果填入下表：

| $T_2$/K | $Q$/kJ | $W$/kJ | $\Delta U$/kJ | $\Delta H$/kJ | $\Delta S$/(J·K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |

2.(8分)已知下列数据：

| 物质 | $\dfrac{\Delta_f H_m^\ominus(298\ \text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\dfrac{S_m^\ominus(298\ \text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ | $\dfrac{C_{p,m}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ |
|---|---|---|---|
| A(s) | −1 116.71 | 151.46 | 193.00 |
| B(g) | 0 | 130.58 | 28.33 |
| Y(s) | 0 | 27.15 | 30.88 |
| Z(g) | −241.84 | 188.74 | 36.02 |

(1)(6分)计算反应：A(s)+4B(g)══3Y(s)+4Z(g)的下表中的各量并把结果填入表中：

| $\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\dfrac{\Delta_r S_m^\ominus(298\ \text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ | $\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus(800\ \text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\dfrac{\Delta_r S_m^\ominus(800\ \text{K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ | $\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(800\ \text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $K^\ominus$(800 K) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |

(2)(2分)800 K 时将 A(s)和 Y(s)置于体积分数分别为 $\varphi$(B)=0.50，$\varphi$(Z)=0.40，$\varphi$(惰性气体)=0.10的混合气体中，上述反应将向______方向进行(选择填写"正"或"逆")。

3.(9分)反应：



$$C_6H_5Cl+2NH_3 \xrightarrow[\text{CuCl 催化剂}]{} C_6H_5NH_2+NH_4Cl$$

(A)　(B)

反应动力学方程式如下：$-\dfrac{dc_A}{dt}=k_A c_A c_{CuCl}$

式中，$c_{CuCl}$ 为催化剂的浓度。

已知反应的速率系数 $k_A$ 与温度的关系为

$$\ln[k_A/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})]=-\frac{12\ 300}{T/\text{K}}+23.400$$

(1)(4分)计算反应的活化能 $E_a$ = ______ kJ·mol$^{-1}$；

(2)(5分)计算当催化剂浓度 $c_{CuCl}=2.8\times10^{-3}$ mol·dm$^{-3}$时，反应温度为200 ℃，经过120 min 时氯苯的转化率 $x_A$ =______。

4.(9分)电池 Zn|ZnCl$_2$(0.5 mol·kg$^{-1}$)|AgCl(s)|Ag，25 ℃时电动势 $E_{MF}$=1.103 V，已知25 ℃时标准电极电势 $E^\ominus$($Zn^{2+}$|Zn)=−0.763 V，$E^\ominus$(AgCl|Ag,$Cl^-$)=0.222 V。

(1)(5分)阳极反应：______；

阴极反应：______；

电池反应：______。

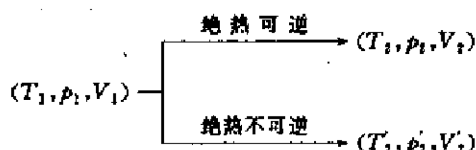
(2)(2分)25 ℃该电池中1 mol AgCl 发生反应，$\Delta_r G_m$ =______ kJ·mol$^{-1}$。

(3)(2分)25 ℃时，0.5 mol·kg$^{-1}$ZnCl$_2$溶液的离子平均活度系数 $\gamma_\pm$ =______。

六、推导或证明题(6分)(统考生必作第1题，不作第2题；单考生可任选第1、2题中的一个题，若两题均作，按得分少者计分)：

1.(6分)试用统计热力学方法推导出单原子理想气体的恒容摩尔热容 $C_{V,m}=(3/2)R$。

2、(6分) 一定量纯理想气体由同一始态 $T_1$、$p_1$、$V_1$，分别经绝热可逆膨胀至 $T_2$、$p_2$、$V_2$ 和经绝热不可逆膨胀至 $T_2'$、$p_2'$、$V_2'$。若 $p_2 = p_2'$，试证明 $V_2 < V_2'$。




七、实验题 (9分) (统考生必作，单考生不作)：

1.(6分) 物理化学实验中常使用真空系统，试举出两个使用真空系统进行实验测定的物理化学实验：(i)______，(ii)______；物理化学实验中，为了获取具有一定真空度的真空系统，所需要的主要仪器设备是：(i)______，(ii)______，(iii)______；在使用真空系统进行物理化学实验测定之前，必须检查所建立的真空系统是否______。检查的方法是______。

2.(3分) 用凝固点下降法测定萘的摩尔质量，通常可选用环己烷和苯做溶剂(已知二者的凝固点分别是6.5 ℃和5.5 ℃；其凝固点下降常数分别为20.2和5.1 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$)，这二者中你建议选用的溶剂是：______，理由是：(i)______，(ii)______。

八、问答题 (9分) (单考生必作，统考生不作)：

1.(5分) 工业生产中，由乙苯脱氢生产苯乙烯的反应是(常压下进行)：



$C_6H_5C_2H_5(g) \longrightarrow C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$

生产中通常是用水蒸气与乙苯配成一定比例的原料气，通入反应器中进行反应。试简要分析通入水蒸气这一做法的物理化学原理。

2.(4分) 天空乌云密布，乌云中水蒸气分压已超过同温度下的水的饱和蒸气压，仍不见有雨下来。试简要回答这一现象叫什么现象？这种现象所处的状态叫什么状态？产生这种现象的热力学原因是什么？动力学原因是什么？在这种情况下进行人工降雨，需采取何种措施？

# 中国科学院大连化学物理研究所
# 一九九八年硕士生入学考试
# 物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括10小题,每小题1分,共10分),正确的在题前的括号内画"√",错误的画"×":

(  ) 1. 水的标准摩尔生成焓就是氢气的标准摩尔燃烧焓。

(  ) 2. 单组分系统的熔点随压力的变化可用克劳修斯-克拉珀龙方程来判断。

(  ) 3. 一定量某理想气体,从相同始态出发,绝热不可逆膨胀的终态温度比恒温可逆膨胀的终态温度低。

(  ) 4. 非理想气体经过一不可逆循环其熵变大于零。

(  ) 5. 双分子反应不一定是二级反应。

(  ) 6. 催化剂能加速反应,但不能改变反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

(  ) 7. Boltzmann 分布律适用于非独立子系统。

(  ) 8. 溶胶是高度分散的热力学稳定的均相系统。

(  ) 9. 在一定温度下稀释电解质溶液,摩尔电导率 $\Lambda_m$ 增大,而电导率 $\kappa$ 的变化不一定增大。

(  ) 10. 化学吸附是单分子层吸附。

二、选择题(包括8小题,每小题2分,共16分),选择正确答案的编号,填在题前的括号内:

(  ) 1. 一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行,则系统和环境的熵变为:

(A) $\Delta S_{系} > 0, \Delta S_{环} < 0$  (B) $\Delta S_{系} < 0, \Delta S_{环} > 0$

(C) $\Delta S_{系} < 0, \Delta S_{环} = 0$  (D) $\Delta S_{系} > 0, \Delta S_{环} = 0$

(  ) 2. 某化学反应,某反应物在反应进行15 min 时消耗一半,反应进行60 min 时为初始浓度的1/16,则该反应的级数为:

(A) 零级  (B) 一级  (C) 二级  (D) 三级

(  ) 3. 光化学的量子效率 $\phi$:

(A) 一定小于1  (B) 一定大于1

(C) 一定等于1  (D) 大于、等于、小于1都可以

(  ) 4. 利用反应 $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{3} C$ 生产物质 B,结果表明提高温度对产品 B 有利,则:

(A) $E_1 > E_2, E_1 > E_3$  (B) $E_2 > E_1, E_1 > E_3$

(C) $E_1 < E_2, E_1 < E_3$  (D) $E_3 > E_1, E_2 < E_1$

(  ) 5. 压力对气体系统的配分函数能产生影响的是:

(A) 电子配分函数 $q_e$  (B) 转动配分函数 $q_r$

(C) 振动配分函数 $q_v$  (D) 平动配分函数 $q_t$

(  ) 6. 水平放置的毛细管中装有非润湿性液体,当在毛细管左端加热时,管中液柱将:

(A) 不移动  (B) 向右移动  (C) 向左移动  (D) 来回移动

(　　) 7. 气体 $A_2$ 在固体 S 上发生解离吸附，若 $A_2$ 在 S 上吸附是 Langmuir 吸附，则被固体吸附的 $A_2$ 构成的系统是：

(A) 定域的独立子系　　(B) 离域的独立子系　　(C) 非独立子系

(　　) 8. 液体 A 与 B 可形成理想液态混合物，当在一定温度下 A 与 B 形成的混合物达到气液两相平衡时，若 A 在气相中的摩尔分数 $y_A$ 小于其在液相中的摩尔分数 $x_A$，则在同一温度下纯 A 的饱和蒸气压与纯 B 的饱和蒸气压有：

(A) $p_A^* > p_B^*$　　(B) $p_A^* = p_B^*$　　(C) $p_A^* < p_B^*$　　(D) 无法确定

三、填空题（每题1分，共16分），在各题的表格或"______"处填上答案：

1. 填写下列过程中系统的 $\Delta S$ 和 $\Delta G$。（填写："$>0$"，"$<0$"，"$=0$"或"无法确定"）

| 过程 | $\Delta S$ | $\Delta G$ |
|---|---|---|
| 理想气体混合过程 | | |
| 卡诺循环过程 | | |

2. 当等体积的0.4 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 NaCl 水溶液与0.3 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 $BaCl_2$ 水溶液混合，混合溶液的离子强度 $I =$ ______。

3. 对 AgI 的水溶胶，当以 KI 为稳定剂时，其结构可以写成 $[(AgI)_m nI^- (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$，其中被称为胶粒的是______。

4. 25 ℃时，某纯液体 B 的饱和蒸气压为11 732 Pa，当0.2 mol 的非挥发性溶质溶于0.8 mol 的该液体中而形成溶液时，溶液的蒸气压为5 333 Pa，假设蒸气是理想的，则在该溶液中溶剂的活度因子是______。

5. 基元反应 $A_2 \underset{E_1}{\overset{E_{-1}}{\rightleftharpoons}} 2A$ 的 $\Delta U_m = 84.4\ kJ \cdot mol^{-1}$，$E_{-1} = 204.6\ kJ \cdot mol^{-1}$，则 $E_1 =$ ______。

6. 统计热力学的两条基本假设：(1) ______；(2) ______。

7. 298.15 K 时，反应 $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$ 的 $K^\ominus = 10^{-6}$，则此时平衡的水蒸气分压力为______。

8. 化学反应 $C_6H_5C_2H_5(g) \longrightarrow C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$ 在该系统中加入惰性气体，则可______其平衡转化率。（填"增大"或"减小"）

9. 空气中肥皂泡的附加压力为______。

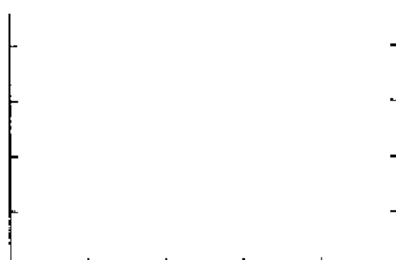
10. 已知一电池 $Pt|H_2(100\ kPa)|HCl(b=0.1\ mol \cdot kg^{-1})||KCl(b=0.1\ mol \cdot kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)|Pt$，测得25 ℃时，电动势 $E = 0.397\ 8$ V，已知25 ℃时，甘汞电极的标准电极电势0.267 6 V，若 $b = 0.1\ mol \cdot kg^{-1}$ 的 KCl 和盐酸两溶液中 $\gamma(Cl^-)$ 相等，则：(1) 负极反应______；(2) 正极反应______；

(3) 25 ℃，0.1 $mol \cdot kg^{-1}$ HCl 溶液中 $\gamma_\pm =$ ______。

四、读图作图题（共13分）

已知101.325 kPa 下，A 和 B 的熔点分别为 $t_{f,A}^* = 500$ ℃，$t_{f,B}^* = 800$ ℃，它们可生成固体化合物 AB(s)，AB(s)加热至400 ℃时分解为 $AB_2(s)$ 和 $x_B = 0.40$ 的液态混合物。$AB_2(s)$ 在600 ℃时分解为 B(s)和 $x_B = 0.55$ 的液态混合物，该系统有一最低共熔点，温度为300 ℃，对应的组成 $x_B = 0.10$。根据以上数据：

(i) 在以下的坐标图中画出 A-B 系统的相图；



附图-21

(ii) 将图中各个相区编号(按由上至下,自左向右的顺序)填下表:

| 相区号 | 相数 | 相态及成分 | 条件自由度数 $f'$ |
|---|---|---|---|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |



注:相态以 g(气)、l(液)、s(固)表示,成分用(A)、(B)、(A+B)、(AB)、($AB_2$)表示,如 s(AB)、l(A+B)等等

(iii) 将 $x_B=0.20$ 的液态 A、B 混合物 $n$[l(A+B)]=120 mol,冷却到接近300 ℃,然后再使用分离、加热的手段,可得到纯固体 B,即 s(B)。则最多可获得纯 $n$[s(B)]=______ mol(不要写具体运算过程)。

五、计算题(共27分)(只要求将结果填在空格处,不要求推导及计算过程):

1.(10分)将固体 $NaHCO_3$(s)放入真空容器内,使其发生分解反应:

$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$

298.15 K 时,已知下列数据

| 物质 | $NaHCO_3$(s) | $Na_2CO_3$(s) | $H_2O$(g) | $CO_2$(g) |
|---|---|---|---|---|
| $\dfrac{\Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\ K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ | −947.7 | −1 130.9 | −241.8 | −393.5 |
| $\dfrac{S_m^\ominus(B, 298.15\ K)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ | 102.1 | 136.0 | 188.7 | 213.6 |

试求:

(1) 298.15 K 时,上述反应达平衡时,系统的物种数 $S$ =______,独立组分数 $C$ =______,平衡相数 $\phi$ =______,自由度数 $f$ =______(温度 $T$ 固定)。

(2) 298.15 K 时,平衡系统总压 $p$ =______ Pa。

(3) 101.325 kPa 压力下,估算 $NaHCO_3$(s)的分解温度(设 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)=0$, $p^\ominus=100$ kPa),$T$ =______ K。

2.(11分)下述气相反应 $A(g)+2B(g) \longrightarrow Y(g)$,已知该反应的速率方程为:$-\dfrac{dp_A}{dt}=k_A(p)p_A \cdot p_B$,在保持恒温、体积一定的抽真空容器内,注入反应物 A(g)及 B(g),当700 K,$p_{A,0}=1.33$ kPa,$p_{B,0}=2.66$ kPa,实验测得,以总压 $p_t$ 表示的初始速率:

$-\left(\frac{dp_t}{dt}\right)_{t=0}=1.200\times10^4\ Pa\cdot h^{-1}$

(1) 推导 $\left(-\frac{dp_A}{dt}\right)$ 与 $\left(-\frac{dp_t}{dt}\right)$ 的关系为______。

(2) 计算在上述条件下，以 A 的消耗速率表示的初始速率 $-\left(\frac{dp_t}{dt}\right)_{t=0}=$______ $Pa\cdot h^{-1}$，$k_{A_p}$(700 K)=______ $Pa^{-1}\cdot h^{-1}$以及以 B 的消耗速率表示的速率系数 $k_{B_p}$(700 K)=______ $Pa^{-1}\cdot h^{-1}$。

(3) 计算在上述条件下，气体 A(g)反应掉80%所需时间 $t=$______ h。

(4) 800 K 测得该反应速率系数 $k_{A(p)}$(800 K)$=3.00\times10^{-3}\ Pa^{-1}\cdot h^{-1}$，计算上述反应的活化能 $E_a=$______ $kJ\cdot mol^{-1}$。

3. (5分) 已知25 ℃时，$\Lambda_m^\infty(NaOAc)=91.0\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(HCl)=426.2\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(NaCl)=126.5\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，则 $\Lambda_m^\infty(HOAc)=$______ $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

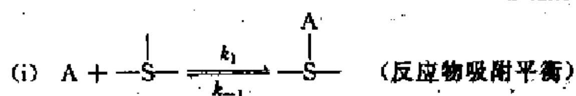
六、推导(或证明)题 (10分)

1. (5分) 简述朗缪尔(Langmuir)单分子层吸附理论的基本假设，并根据基本假设推导出 Langmuir 吸附等温式 $\theta=\frac{bp}{1+bp}$：

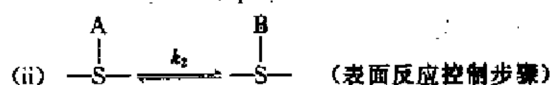
(i) ______　　(ii) ______

(iii) ______　　(iv) ______

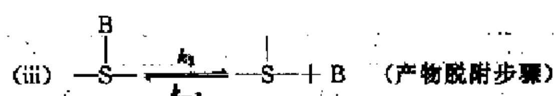
2. (5分) 设在催化剂 S 上，表面单分子反应 $A \xrightarrow[\text{催化剂S上}]{k_A} B$ 的机理为：



(i) （反应物吸附平衡）



(ii) （表面反应控制步骤）



(iii) （产物脱附步骤）

试用 Langmuir 方程证明，若上述反应，气相中 A 的压力很低，或 A 在催化剂 S 上的吸附很弱，则所得动力学方程应为一级，即

$v_{A_p}=-\frac{dp_A}{dt}=k_Ap_A$

七、实验题 (8分) (统考生必答，单考生不答)

在氨基甲酸铵分解的实验测定(测分解压及标准平衡常数以及 $\Delta_rH_m(T)$ 等)中，所用的实验仪器有：______器；______计；______系统；______浴；______计。实验直接测定的物理量是______，______及______。

八、问答题 (8分) (单考生必答，统考生不答)

1. (4分) 丁达尔现象的实质是什么？为什么溶胶会产生丁达尔现象？

2. (4分) 试从 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 出发，论证定温、定压条件下，气体在固体表面上的吸附一定是放热过程。

# 大连理工大学
# 一九九九年硕士生入学考试
# 物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括10小题,每小题1分,共10分),正确的在题前的括号内画"√",错误的画"×":

(　　) 1. 直链反应不会导致链爆炸。

(　　) 2. 稀溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点。

(　　) 3. 绝热过程都是等熵过程。

(　　) 4. 可逆电池的电动势定义为:有没有电流通过的条件下,原电池两极的金属引线为同种金属时,电池两端的电势差。

(　　) 5. 表面活性剂在溶液表面发生正吸附。

(　　) 6. 复合反应的表观活化能一定大于零。

(　　) 7. 在液体内部形成小气泡时,气泡内部的压力等于外界大气压力与液层高度的净压力之和。

(　　) 8. 丁达尔现象是溶胶粒子对入射光的折射作用引起的。

(　　) 9. 系综是指构想的具有与所研究的具体系统同样条件的无数个系统的集合。

(　　) 10. 同一化学反应,其定压反应的标准摩尔焓(变)必定大于定容反应的标准摩尔热力学能(变)。

二、选择题(包括8小题,每小题2分,共16分),选择正确答案的编号,填在题前的括号内:

(　　) 1. 在潮湿的空气中放有3支粗细不等的毛细管,其半径大小顺序为 $r_1 > r_2 > r_3$,则毛细管内水蒸气易于凝结的顺序是:

A. 1,2,3　　B. 2,3,1　　C. 3,2,1　　D. 2,1,3

(　　) 2. 由焦耳实验的结果,对理想气体有:

A. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = 0$　　B. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0$　　C. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0$　　D. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

(　　) 3. 已知 $N_2$ 和 CO 的转动特征温度分别为2.86 K 和2.77 K,振动特征温度分别为3 340 K 和3 070 K,则

A. $S_m^\ominus(N_2, 300\ K) > S_m^\ominus(CO, 300\ K)$　　B. $S_m^\ominus(N_2, 300\ K) < S_m^\ominus(CO, 300\ K)$

C. $S_m^\ominus(N_2, 300\ K) = S_m^\ominus(CO, 300\ K)$　　D. 无法判断

(　　) 4. 用等体积的0.01 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KI 溶液和0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液制成 AgI 溶胶,电解质 KCl、$K_2SO_4$、$CuSO_4$ 聚沉能力大小顺序是:

A. $KCl > K_2SO_4 > CuSO_4$　　B. $CuSO_4 > K_2SO_4 > KCl$

C. $K_2SO_4 > CuSO_4 > KCl$　　D. $KCl > CuSO_4 > K_2SO_4$

(　　) 5. 理想气体与温度 $T$ 的大热源接触,做定温膨胀吸热 $Q$,而所做的功是变到相同终态最大功的20%,则系统的熵变为

A. $\Delta S = 5Q/T$　　B. $\Delta S = Q/T$　　C. $\Delta S = Q/5T$　　D. $\Delta S = -5Q/T$

(　　) 6. 在一定的温度、压力下,A、B 形成理想液态混合物,平衡时液相中两物质的摩尔分数 $x_A/x_B = 5$,与溶液成平衡的气相中 A 的摩尔分数 $y_A = 0.5$,则 A、B 的饱和蒸气压之

比为

A. 5　　B. 1　　C. 0.2　　D. 0.5

(　　) 7. 对峙反应 A ⇌ B，选用催化剂后，正逆反应的速率系数都增大到原来的10倍，则在同温同压下

A. 该反应的平衡常数增大了

B. 产物的平衡产率增大了

C. 该反应的活化能降至原来的1/10

D. 平衡转化率不变，只是达到原平衡转化率的时间缩短了

(　　) 8. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)}$ 表示（$A$ 代表亥姆霍兹自由能）：

A. 化学势　　B. 偏摩尔亥姆霍兹自由能

C. 既是化学势，又是偏摩尔亥姆霍兹自由能

三、填空题（每题1分，共11分），在各题的“______”处填上答案：

1. 托尔曼对元反应活化能的统计解释（用公式表示）：______。

2. 25 ℃时，$CO_2$在水和苯中的亨利系数分别为$1.7\times10^6$ Pa 和$1.1\times10^7$ Pa，在25 ℃，100 kPa 时 $CO_2$在苯中的溶解度比在水中的溶解度______（填“大”或“小”）。

3. 理想混合气体中任意组分 B 的化学势表达式为______。

4. 简单碰撞理论中阈能的物理意义是______，它的数值与温度______关。

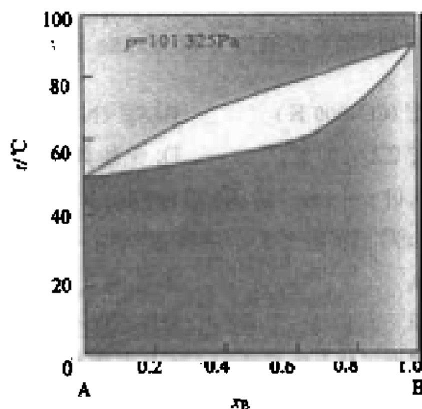
5. 已知1 000 ℃时界面张力 $\gamma[Ag(l)/g]=0.92\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$，$\gamma[Ag(l)/Al_2O_3(s)]=1.77\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$，$\gamma[Al_2O_3(s)/g]=1.00\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$，则液态 Ag 在 $Al_2O_3$瓷件表面上的润湿角 $\theta=$______。

6. 动电电势 $\zeta$ 是指______与______之间的电势差。

7. 一定量纯物质的 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=$______。

8. 节流过程是一个______过程，其 $\mu_{J\text{-}T}$（焦汤系数）=______。

四、读图题（12分），下图为 A-B 二组分液态完全互溶系统的沸点-组成图：




附图-22

1.(3分) 在图中标示各相区的聚集态及成分(聚集态用g、l、s成分用A、B、A+B表示,不要另画图)。

2.(9分) 在以下题中的"______"处填上答案(不要另处作答):

(i) (4分) 4 mol A 与6 mol B 混合时,在70 ℃时,该系统的相数为______;其中______相物质的量 $n$ = ______ mol;______相物质的量 $n$ = ______ mol;前者含 $n$(A)= ______ mol,$n$(B)= ______ mol,后者含 $n$(A)= ______ mol,$n$(B)= ______ mol。

(ii) (2分) $x_B$ = ______的 A、B 二组分混合物,在101 325 Pa 下的沸点为70 ℃。

(iii) (3分) 70 ℃时,$x_B$ = 0.80的混合物,组分 A 的活度因子 $f_A$ = ______,活度 $a_A$ = ______。

已知:A(l)的标准摩尔生成焓为300 kJ·mol$^{-1}$,A(g)的标准摩尔生成焓为328.4 kJ·mol$^{-1}$。

五、计算题(38分,把答案填在题中"______"处,不要求写计算过程):

1.(8分) 将装有0.1 mol 乙醚液体的微小玻璃泡,放入35 ℃,101 325 Pa,10 dm$^3$的恒温瓶中,其中充满 $N_2$气,将小玻璃泡打碎后,乙醚完全汽化,此时形成一混合理想气体,已知乙醚在101 325 Pa 时的沸点为35 ℃,其汽化焓为25.104 kJ·mol$^{-1}$,请计算:

(1) (2分) 混合气体中乙醚的分压 $p$(乙醚)= ______(设该混合气体可视为理想气体。)

(2) (3分) 氮气变化过程的 $\Delta H$ = ______ kJ,$\Delta S$ = ______ J/K,$\Delta G$ = ______ kJ。

(3) (3分) 乙醚变化过程的 $\Delta H$ = ______ kJ,$\Delta S$ = ______ J/K,$\Delta G$ = ______ kJ。

2.(6分) 潮湿的 $Ag_2CO_3$(s)在110 ℃用空气进行干燥,如果避免其分解为 $Ag_2O$(s)及 $CO_2$(g),则空气中 $CO_2$(g)的分压,至少不低于______ Pa。

已知25 ℃,100 kPa 时有关数据如下:

| 物质 | $S_m^\ominus$/(J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$) | $\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol$^{-1}$) | $C_{p,m}$/(J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| $Ag_2CO_3$(s) | 167.4 | −506.14 | 112.1 |
| $Ag_2O$(s) | 121.71 | −30.568 | 65.56 |
| $CO_2$(g) | 213.639 | −393.514 | 37.129 |

3.(12分) 某反应 A ⟶ Y+Z,在一定温度下进行,当 $t$ = 0,$c_{A,0}$ = 1 mol·dm$^{-3}$时,测定反应的初始速率 $v_{A,0}$ = 0.01 mol·dm$^{-3}$·s$^{-1}$,试计算反应物 A 的浓度 $c_A$ = 0.50 mol·dm$^{-3}$时及 $x_A$ = 0.75时,所需时间各为多少?若反应对 A 分别为:

(1) (2分) 零级,则反应速率系数 $k_A$ = ______(注明单位),$c_A$ = 0.5 mol·dm$^{-3}$时,$t$ = ______ s;$x_A$ = 0.75时,$t$ = ______ s。

(2) (2分) 1级,则反应速率系数 $k_A$ = ______(注明单位),$c_A$ = 0.5 mol·dm$^{-3}$时,$t$ = ______ s;$x_A$ = 0.75时,$t$ = ______ s。

(3) (2分) 2级,则反应速率系数 $k_A$ = ______(注明单位),$c_A$ = 0.5 mol·dm$^{-3}$时,$t$ = ______ s;$x_A$ = 0.75时,$t$ = ______ s。

(4) (2分) 2.5级,则反应速率系数 $k_A$ = ______(注明单位),$c_A$ = 0.5 mol·dm$^{-3}$时,$t$ = ______ s;$x_A$ = 0.75时,$t$ = ______ s。

(5) (4分) 由以上计算结果,可得如下结论:

(i) 反应速率系数 $k_A$ 与______无关,其单位与______有关。

(ii) 反应级数愈大,则反应的速率随反应物浓度下降而______的趋势愈______。

(iii) 对1级反应，$t_{1/2}$ 与反应物 A 的初始浓度 $c_{A,0}$ ______关，对0级、2级、2.5级，则 $t_{1/2}$ 与 $c_{A,0}$ ______关。

4. (8分) 某电解质溶液，其中含0.01 $mol\cdot kg^{-1}$ $CuSO_4$ 及0.1 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 $ZnSO_4$，在298.15 K 进行电解。

(1) (4分) 计算：锌的平衡电极电势 $E(Zn^{2+}/Zn)$ = ______ V，铜的平衡电极电势 $E(Cu^{2+}/Cu)$ = ______ V(设 $ZnSO_4$ 及 $CuSO_4$ 溶液 $Zn^{2+}$ 及 $Cu^{2+}$ 的活度因子均为1)。已知298.15 K 时，$E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0.7628$ V，$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0.3400$ V。

(2) (4分) 如果 Cu 及 Zn 的析出超电势均忽略不计，则必定是______先于______在阴极上还原。

5. (4分) 某理想气体在350 K 时，基态与第一激发态的能级分别为 $\epsilon_0 = 1.2\times10^{-12}$ J 和 $\epsilon_1 = 4.0\times10^{-12}$ J，相应的能级简并度分别为 $g_0 = 2$ 和 $g_1 = 3$，则基态与第一激发态上布居的分子数之比 $N_0/N_1$ = ______。

六、(5分) 请导出 A、B 两种吸附质在同一表面上混合吸附时的吸附定温式为(设都符合 Langmuir 吸附)(在题下空白处作答，不要写在别处)：

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \qquad \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

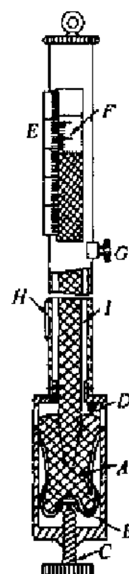
七、实验题 (8分，统考生必作，单考生不作) 附图-23为大气压力计的示意图。在有“______”处填空，说明大气压力计的使用方法：

(1) 先旋转底部螺丝 $C$，升高槽 $A$ 内的水银面，使水银面与象牙针的尖端恰好______；

(2) 再旋转气压计中部螺丝 $G$，将游标尺 $F$ 升起至比玻璃内水银柱______的位置；

(3) 然后使游标尺 $F$ ______，直到游标尺下的下缘恰与水银柱的凸面______；

(4) 按照游标尺的______所对的刻度尺 $E$ 上的位置读出大气压力测量值的______值部分，而______值部分用______来决定。




$A$ 水银槽；$B$ 羚羊皮膜；
$C$ 底部螺丝；$D$ 象牙针；
$E$ 标尺；$F$ 游标尺；
$G$ 中部螺丝；$H$ 温度计；
$I$ 玻璃管(上端封死)。

附图-23 大气压力计

八、问答题 (8分，单考生必作，统考生不作)

1. “自发过程”的含义是：______

2. 简要举出自然界中发生的自发过程的实例三项：

(i) ______

(ii) ______

(iii) ______

# 大连理工大学
# 二〇〇〇年硕士生入学考试
# 物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括10小题,每小题1分,共10分),正确的在题前的括号内画"√",错误的画"×":

(　　) 1. 25 ℃时 $H_2(g)$的标准摩尔燃烧焓等于25 ℃时 $H_2O(g)$的标准摩尔生成焓。

(　　) 2. 在定温定压下,$CO_2$由饱和液体转变为饱和蒸气,因温度不变,$CO_2$的热力学能和焓也不变。

(　　) 3. 反应速率系数随温度变化的阿仑尼乌斯经验式可适用于所有化学反应。

(　　) 4. 绝热不可逆膨胀过程中 $\Delta S>0$,则其相反的过程即绝热不可逆压缩过程中 $\Delta S<0$。

(　　) 5. 双组分相图中恒沸混合物的组成随外压力的不同而不同。

(　　) 6. 定温定压且不涉及非体积功条件下,一切吸热且熵减小的反应,均不能自动发生。

(　　) 7. 由拉普拉斯公式 $\Delta p=\frac{2\sigma}{r}$ 可知,当 $\Delta p=0$ 时,则 $\sigma=0$。

(　　) 8. 反应级数不可能为负值。

(　　) 9. 只要电池反应本身是可逆的,则无论该电池在什么条件下工作都必为可逆电池。

(　　) 10. 液体属于定域子系统。

二、选择题(包括8小题,每小题2分,共16分),选择正确答案的编号,填在题前的括号内:

(　　) 1. 在分子配分函数中,与体积有关的是

(1) 平动配分函数; (2) 转动配分函数; (3) 振动配分函数; (4) 电子配分函数。

(　　) 2. $PCl_5$的分解反应 $PCl_5(g)$══$PCl_3(g)+Cl_2(g)$在473 K 达到平衡时 $PCl_5(g)$有48.5%分解,在573 K 达到平衡时,有97%分解,则此反应是:

(1) 吸热反应; (2) 放热反应; (3) 反应的标准摩尔焓变为零的反应;

(4) 在这两个温度下标准平衡常数相等的反应。

(　　) 3. 定量的理想气体由同一始态压缩至同一终态压力 $p$,定温压缩过程的终态体积为 $V$,可逆绝热压缩过程的终态体积为 $V'$,则

(1) $V'>V$; (2) $V'<V$; (3) $V'=V$; (4) 无法确定。

(　　) 4. 200 ℃时测定 $O_2$在某催化剂上的吸附作用,当平衡压力为0.1 MPa 及1 MPa 时,1 g 催化剂吸附 $O_2$的量分别为2.5 $cm^3$及4.2 $cm^3$,设吸附作用服从朗缪尔公式,则当 $O_2$的吸附量为饱和吸附量的一半时,平衡压力为:

(1) 56 kPa; (2) 142 kPa; (3) 82 kPa; (4) 98 kPa。

(　　) 5. 对于以等体积的0.008 $mol\cdot dm^{-3}$ $AgNO_3$溶液和0.01 $mol\cdot dm^{-3}$ KI 溶液混合制成的 AgI 溶胶,用下列电解质使其聚沉时,聚沉能力最强的是:

(1) $NaCl$；　　(2) $Na_2SO_4$；　　(3) $MgCl_2$；　　(4) $MgSO_4$

(　　) 6. 某反应 A ⟶ Y，其速率系数 $k_A=6.93\ \mathrm{min^{-1}}$，则该反应物 A 的浓度从0.1 mol·$\mathrm{dm^{-3}}$变到0.05 mol·$\mathrm{dm^{-3}}$所需时间是：

(1) 0.2 min；　　(2) 0.1 min；　　(3) 1 min；　　(4) 0.5 min。

(　　) 7. 形成理想液态混合物过程的混合性质是：

(1) $\Delta_{mix}S>0,\Delta_{mix}G<0$；　　(2) $\Delta_{mix}S=0,\Delta_{mix}G>0$；

(3) $\Delta_{mix}S<0,\Delta_{mix}G>0$；　　(4) $\Delta_{mix}S<0,\Delta_{mix}G=0$。

(　　) 8. 电解质溶液的电导率随浓度变化的规律为：

(1) 随浓度增大而单调地增大；　　(2) 随浓度增大而单调地减小；

(3) 随浓度增大而先增大后减小；　　(4) 随浓度增大而先减小后增大。

三、填空题(每空1分，共14分)，在各题的"______"处填上答案：

1. 已知$\Delta_f H_m^{\ominus}$ ($CH_3OH$,l,298 K)＝－238.57 kJ·$\mathrm{mol^{-1}}$；

　$\Delta_f H_m^{\ominus}$ (CO,g,298 K)＝－110.525 kJ·$\mathrm{mol^{-1}}$；

则反应 $CO(g)+2H_2(g)$ ══ $CH_3OH(l)$的$\Delta_r H_m^{\ominus}$ (298 K)＝______；

$\Delta_r U_m^{\ominus}$ (298 K)＝______。

2. 等量的0.05 mol·$\mathrm{kg^{-1}}$的 $LaCl_3$水溶液及0.05 mol·$\mathrm{kg^{-1}}$的 NaCl 水溶液混合后，溶液的离子强度 $I$＝______。

3. 热力学第三定律的普朗克说法为______。

4. 玻尔兹曼分布律适用于______子系统，据此，分布在两个能级 $\epsilon_1$ 和 $\epsilon_2$ 上的粒子数之比 $n_1/n_2$＝______。

5. 均相多组分系统中，组分 B 的偏摩尔体积定义为 $V_B\overset{\mathrm{def}}{=\!=}$______。

6. 发生毛细管凝结时，液体在毛细管壁的接触角必______90°(请选填">","=","<")。

7. 活化络合物理论(过渡态理论)中鞍点的物理意义______。

8. 已知 $NaHCO_3(s)$热分解反应为：



$$2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s)+CO_2(g)+H_2O(g)$$

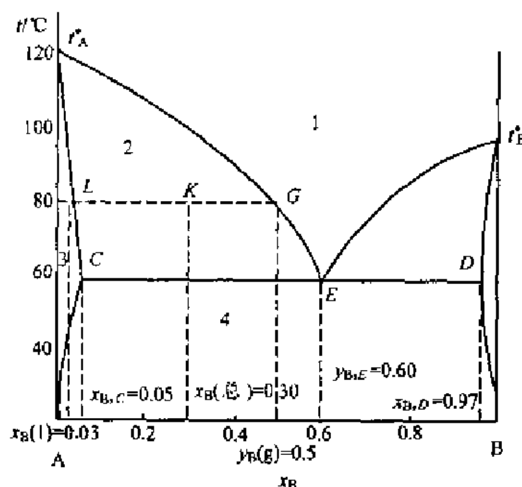
今将 $NaHCO_3(s)$、$Na_2CO_3(s)$、$CO_2(g)$和 $H_2O(g)$按任意比例混合，放入一个密闭容器中，当反应建立平衡时，系统的 $\phi$＝______，$f$＝______。

9. 将12 $\mathrm{cm^3}$，0.02 mol·$\mathrm{dm^{-3}}$的 KCl 溶液和100 $\mathrm{cm^3}$，0.005 mol·$\mathrm{dm^{-3}}$ $AgNO_3$溶液混合制造溶胶，生成的胶团的结构式为______；电泳时溶胶朝______方向移动(第二空填"正极"或"负极")。

10. 某化学反应在800 K 时加入催化剂后，其反应速率系(常)数增至原来的500倍，如果指前参量不因加入催化剂而改变，则其活化能减少______ kJ·$\mathrm{mol^{-1}}$。

四、读图题 (10分) 液体 A 和液体 B 部分互溶，A 和 B 在100 kPa 下的沸点分别为120 ℃和100 ℃，该二组分系统的气、液平衡相图如附图-25所示，且知 $C$、$E$、$D$ 三个相点的组成分别为 $x_{B,C}=0.05$，$y_{B,E}=0.60$，$x_{B,D}=0.97$

(1) 试将图中标示的各相区及 $\overline{CED}$ 线所代表的相区的相数、聚集态及成分(聚集态用 g、l 及 s 表示气、液及固；成分用 A、B 或 A＋B 表示)，填入下表：




附图-24

| 相区 | 相数 | 相态及成分 |
|---|---|---|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | | |
| $\overline{CED}$线 | | |

(2) 试计算3 mol B及7 mol A的混合物，在100 kPa，80 ℃达成平衡时气相的物质的量 $n_g$ =______ mol；液相的物质的量 $n_l$ =______ mol。

(3) 假定平衡相点 $C$ 和 $D$ 所代表的两个溶液均可视为理想稀溶液，试计算60 ℃时纯A(l)的饱和蒸气压 $p_A^*$ =______；及纯B(l)的饱和蒸气压 $p_B^*$ =______；及相点 $C$ 所代表的溶液中溶质的亨利系数(浓度以摩尔分数表示)______。

五、计算填空题(共36分)(只要将结果填在空格处，不要求推导及计算过程)。

1. (2分) $N_2$与CO的转动特征温度分别为2.89 K和2.79 K，则同温下$N_2$和CO的转动配分函数之比为______。

2. (4分) 带有活塞的绝热气缸中盛有2 mol，25 ℃，15 dm³ $H_2$，若活塞上所施外压力(环境压力)突然降低到某一数值，则氢气迅速膨胀至最终体积50 dm³。求气体的最终温度 $T_2$ = ______，该过程的 $W$ = ______，$\Delta H$ = ______(设$H_2$服从理想气体行为，$C_{p,m} = 7R/2$)。

3. (6分) 设有一化学反应在298 K及 $p^\ominus$ 下进行，放热41.84 kJ，设计在同样条件下将此反应通过可逆电池来完成，此时放热8.37 kJ。计算：

(1) 此反应的 $\Delta S$ =______；

(2) 此反应在原电池外不可逆进行时的 $\Delta S$(环境)=______及判断此反应在原电池外能否自发进行______；

(3) 系统可能做的最大非体积功______。

4. (6分) 已知下列反应在373 K时 $K^\ominus$ =1.25×10⁸

$$CO(g)+Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$$



(1) 已知上述反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}(373\ \mathrm{K}) = -125.52\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$，求 $COCl_2(g)$的解离反应在373 K下的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ = ______；

(2) 设反应的 $\sum \nu_B C_{p,m} = 0$，且反应开始时系统中只有 $COCl_2(g)$，则保持系统压力200 kPa 的条件下，若要 $COCl_2(g)$的解离度为0.001，则反应温度应为______（$p^{\ominus} = 100$ kPa）。

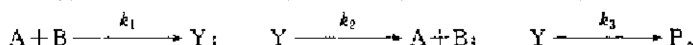
5.（8分）已知气相反应 $2A + B \longrightarrow 2Y$ 的速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A p_B$。将气体A和B按物质的量比2∶1引入一抽空的反应器中，反应温度保持400 K。反应经10 min后测得系统压力为84 kPa，经很长时间反应完了后系统压力为63 kPa。试求：

(1) 气体A的初始压力 $p_{A,0}$ = ______及反应经10 min后A的分压力 $p_A$ = ______；

(2) 反应速率系(常)数 $k_A$ = ______；

(3) 气体A的半衰期______。

6.（4分）在下列反应历程中（P是最终产物，Y是活性中间产物）



$A + B \xrightarrow{k_1} Y$；　$Y \xrightarrow{k_2} A + B$；　$Y \xrightarrow{k_3} P$。

如果 $k_2 \gg k_3$，则生成P的反应速率方程 $dc_P/dt$ = ______。

7.（6分）已知298 K时，$E^{\ominus}(Br^- | AgBr | Ag) = 0.0713$ V，设有电池：$Pt | H_2(100\ \mathrm{kPa}) \| HBr(0.1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}) | AgBr(s) | Ag$，测得25 ℃时的电动势 $E = 0.2005$ V。

(1) 写出该电池的电极反应及电池反应：正极反应：______；负极反应：______；电池反应：______；

(2) 计算298 K时，$0.1\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$的HBr水溶液的离子平均活度因子(系数) $\gamma_{\pm}$ = ______。

六、证明题（6分）

试从 $H = f(T, P)$ 出发，证明：若一定量某种气体从298 K，100 kPa定温压缩时，系统的焓增加，则气体在298 K，100 kPa下的节流膨胀系数(即J-T系数) $\mu_{J\text{-}T} < 0$。

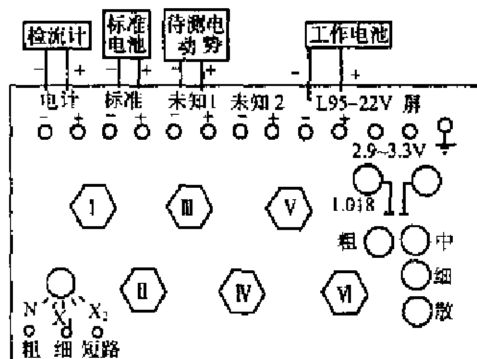
七、实验题（8分）（统考生必答，单考生不答）

1. 测量原电池电动势使用______方法。

2. 在连接各仪器和装置及调节检流计零点时，应使转换开关处于______位置，并松开"粗"、"细"、"短路"钮。

3. 调节工作电流之前，应调节______电池的电动势温度补偿旋钮，使其读数值处于实验室温度下的电动势值。

4. 调节工作电流时，将转换开关处于______位置，此时线路中是______电池和______电池在起作用。




附图-25　UJ-25型电位差计测电动势示意图

5. 测量原电池电动势时，将转换开关处于______位置，此时线路中是______电池和______电池在起作用。

八、问答题（8分）（单考生必答，统考生不答）

请简要回答，化学热力学研究的主要内容是什么？宏观热力学方法的特点？

# 大连理工大学
# 二〇〇一年硕士生入学考试
# 物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括10小题,每小题1分,共10分),正确的在题前的括号内画"√",错误的画"×":

(　　) 1. 反应 $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ —— $CO_2(g)$ 反应的标准摩尔焓[变] $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 为 $CO_2(g)$ 的标准摩尔生成焓。

(　　) 2. 纯物质两相达平衡时,两相的吉布斯函数值一定相等。

(　　) 3. 只要始、终状态一定,不管由始态到终态进行的过程是否可逆,熵变就一定。

(　　) 4. 由理想气体组成的系统是非定域的独立子系统。

(　　) 5. 一定温度下,微溶气体在水中的溶解度与其平衡气相分压成正比。

(　　) 6. 亲液胶体的丁达尔效应比憎液胶体强。

(　　) 7. 已知反应 A ⟶ Y+Z 对 A 来说为二级,当反应物 A 转化率是同一个百分数时,若初始浓度愈低,则所需时间愈短。

(　　) 8. 随浓度增大电解质溶液的电导率先增大后减小。

(　　) 9. 氢电极的标准电极电势在任何温度下都等于零。

(　　) 10. 对于理想气体反应,定温定容条件下添加惰性气体时平衡不移动。

二、选择题(包括8小题,每题2分,共16分),选择正确答案的编号,填在题前括号内:

(　　) 1. 定温定压条件下的润湿过程是:

(1) 表面吉布斯自由能降低的过程;　　(2) 表面吉布斯自由能增加的过程;

(3) 表面吉布斯自由能不变的过程;　　(4) 表面积缩小的过程。

(　　) 2. 下列四种状态纯 $H_2O$ 的化学势最大的是:

(1) 373.15 K,101 325 Pa $H_2O(l)$ 的化学势 $\mu_1$;

(2) 373.15 K,101 325 Pa $H_2O(g)$ 的化学势 $\mu_2$;

(3) 373.15 K,202 650 Pa $H_2O(l)$ 的化学势 $\mu_3$;

(4) 373.15 K,202 650 Pa $H_2O(g)$ 的化学势 $\mu_4$。

(　　) 3. 用0.08 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 KI 和0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液以等体积混合制成的水溶胶,电解质 $CaCl_2$、$Na_2SO_4$、$MgSO_4$ 对它的聚沉能力由大到小的顺序为

(1) $Na_2SO_4>CaCl_2>MgSO_4$;　　(2) $MgSO_4>Na_2SO_4>CaCl_2$;

(3) $Na_2SO_4>MgSO_4>CaCl_2$。

(　　) 4. 某反应速率系数与各元反应速率常数的关系为 $k=k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$,则该反应的表观活化能 $E_a$ 与各元反应活化能的关系为

(1) $E_a=E_2+\frac{1}{2}E_1-E_4$;　　(2) $E_a=E_2+\frac{1}{2}(E_1-E_4)$;

(3) $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$;　　(4) $E_a=E_2+(E_1-2E_4)$。

(　　) 5. 硫酸与水可形成 $H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$、$H_2SO_4 \cdot 2H_2O(s)$、$H_2SO_4 \cdot 4H_2O(s)$ 三种水合物，问在101 325 Pa 的压力下，能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有

(1) 3种；　(2) 2种；　(3) 1种；　(4) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存。

(　　) 6. 在温度 $T$ 时，若电池反应 $\frac{1}{2}Cu(s)+\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) = \frac{1}{2}Cu^{2+}(a_1)+Cl^-(a_2)$ 的标准电动势为 $E^\ominus_{MF,1}$，$Cu(s)+Cl_2(p^\ominus) = Cu^{2+}(a_1)+2Cl^-(a_2)$ 的标准电动势为 $E^\ominus_{MF,2}$，则 $E^\ominus_{MF,1}$ 和 $E^\ominus_{MF,2}$ 的关系为

(1) $E^\ominus_{MF,1}/E^\ominus_{MF,2}=2$；　(2) $E^\ominus_{MF,1}/E^\ominus_{MF,2}=1/2$；

(3) $E^\ominus_{MF,1}/E^\ominus_{MF,2}=4$；　(4) $E^\ominus_{MF,1}/E^\ominus_{MF,2}=1$。

(　　) 7. A 和 B 两组分在定温定压下混合形成理想液态混合物时，则有

(1) $\Delta_{mix}H=0$；　(2) $\Delta_{mix}S=0$；　(3) $\Delta_{mix}A=0$；　(4) $\Delta_{mix}G=0$

(　　) 8. 通电于含有活度相同的 $Fe^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cu^{2+}$ 的电解质溶液中，已知它们的标准电极电势如下：$E^\ominus(Fe^{2+}|Fe)=-0.440\ 2$ V，$E^\ominus(Ca^{2+}|Ca)=-2.866$ V，$E^\ominus(Zn^{2+}|Zn)=-0.762\ 8$ V，$E^\ominus(Cu^{2+}|Cu)=0.340$ V。在惰性电极上，金属析出的顺序为(各种金属的析出超电势忽略不计)

(1) Cu→Fe→Zn→Ca；　(2) Ca→Zn→Fe→Cu；

(3) Ca→Fe→Zn→Cu；　(4) Ca→Cu→Zn→Fe。

三、填空题(每空1分，共13分)，在各题的"______"处填上答案：

1. 写出化学势的两个定义式：$\mu_B=$______=______。

2. 已知在25 ℃ $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$ 的 $\Delta_rH^\ominus_m=-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$；该反应的 $\Delta_rU^\ominus_m=$______。

3. 25 ℃ $C_2H_4(g)$ 的 $\Delta_cH^\ominus_m=-1\ 410.97\ kJ\cdot mol^{-1}$；$CO_2(g)$ 的 $\Delta_fH^\ominus_m=-393.51\ kJ\cdot mol^{-1}$；$H_2O(l)$ 的 $\Delta_fH^\ominus_m=-285.85\ kJ\cdot mol^{-1}$，则 $C_2H_4(g)$ 的 $\Delta_fH^\ominus_m=$______。

4. 氢氧化铁溶胶显红色，由于胶体粒子吸附正电荷，当把直流电源的两极插入该溶胶时，在______极附近颜色逐渐变深，这是______现象的结果。

5. 一个球形液滴在恒温下与其蒸气成平衡时，液相压力 $p^{(l)}$ ______气相压力 $p^{(g)}$(选填 >，=，< 号)。若液体表面张力为 $\sigma$，球形液滴半径为 $r$，则 $p^{(l)}-p^{(g)}=$______。

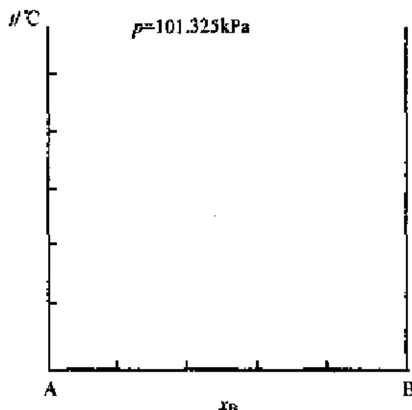
6. 某化合物与水相作用时，该化合物初浓度为1 mol·dm⁻³，1 h 后其浓度为0.8 mol·dm⁻³，2 h 后其浓度为0.6 mol·dm⁻³，则此反应的反应级数为______，此反应的反应速率系数 $k=$______。

7. 今有一稀溶液，含0.002 mol·kg⁻¹的 NaCl 和0.001 mol·kg⁻¹的 $La(NO_3)_3$，该溶液的离子强度 $I=$______。

8. 两液体 A 与 B 形成的理想液态混合物，在一定温度下液态混合物上的平衡蒸气压为 53.30 kPa，测得蒸气中组分 A 的摩尔分数 $y_A=0.45$，而在液相中组分 A 的摩尔分数 $x_A=0.65$，求在该温度下纯液体 A 的饱和蒸气压 $p_A^*=$______，纯液体 B 的饱和蒸汽压 $p_B^*=$______。

四、画图读图题 (共11分)：

A、B二组分在液态完全互溶，已知液体B在80 ℃下蒸气压力为101.325 kPa，汽化焓为30.76 kJ·mol⁻¹（视为常数）。组分A的正常沸点比组分B的正常沸点高10 ℃。在101.325 kPa下将8 mol A和2 mol B混合加热到60 ℃产生第一个气泡，其组成为 $y_B=0.4$，继续在101.325 kPa下定压封闭加热到70 ℃，剩下最后一滴液体，其组成为 $x_B=0.1$。将7 mol B和3 mol A气体混合，在101.325 kPa下冷却到65 ℃产生第一滴液体，其组成为 $x_B=0.9$，继续定压封闭冷却到55 ℃时剩下最后一个气泡，其组成 $y_B=0.6$。



附图-26

(1)（6分）画出此二组分系统在101.325 kPa下的沸点-组成图，并在图中标出各相区的相态及成分（相态用g、l或s表示气、液或固态；成分用A、B或A+B表示）。

(2)（5分）8 mol B和2 mol A的混合物在101.325 kPa，65 ℃时（气相视为理想气体混合物），平衡气相的物质的量 $n_g$ =______；平衡液相中组分B的活度 $a_B$ =______，活度因子 $f_B$ =______。

若将此混合物用简单精馏的方法分离，分离产物为______与______。

五、计算填空题（共36分）（只要求将结果填在空格处，不要求推导及计算过程）

1.（2分）若将双分子看做是一维谐振子，$I_2$分子的振动能级间隔是$0.414\times10^{-20}$ J，计算在27 ℃时，粒子在相邻能级上平衡分布的分子数之比______。（已知玻尔兹曼常数 $k=1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$）

2.（4分）潮湿$Ag_2CO_3$在100 ℃下用空气流进行干燥，试计算空气流中$CO_2$的分压最少应为______方能避免$Ag_2CO_3$分解为$Ag_2O$和$CO_2$。已知$Ag_2CO_3(s)$、$Ag_2O(s)$、$CO_2(g)$在298.15 K、100 kPa下的标准摩尔熵分别为167.36、121.75和213.80 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$；$\Delta_f H_m^\ominus$(298.15 K)分别为−501.7、−29.08和−393.46 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；在此温度区间内平均定压摩尔热容分别为108.8、68.6和40.2 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。（$p^\ominus=100$ kPa）

3.（4分）定容气相反应A⟶Y的速率系数$k$与温度$T$具有如下关系式：

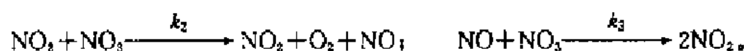
$$\ln(k/\mathrm{s^{-1}})=24.00-\frac{9\,622}{T/\mathrm{K}}$$

则此反应的活化能 $E_a$ =______；欲使A在10 min内转化率达到90%，则反应温度 $T$ =______。

4.（6分）303 kPa，25 ℃的$H_2(g)$ 1.43 dm³，绝热可逆膨胀到最终体积为2.86 dm³，试求$H_2(g)$的最终压力 $p_2$ =______，最终温度 $T_2$ =______；该过程的 $\Delta U$ =______。[$H_2(g)$按理想气体处理，$C_{p,m}=7R/2$]

5. $N_2O_5$气相分解反应 $N_2O_5\longrightarrow 2NO_2+\frac{1}{2}O_2$ 的反应机理如下：


$N_2O_5\xrightarrow{k_1}NO_2+NO_3$；　$NO_2+NO_3\xrightarrow{k_{-1}}N_2O_5$；



$NO_3+NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2+O_2+NO$；　　$NO+NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$。

设 $NO_3$和 NO 处于稳定态，则反应物 $N_2O_5$的消耗速率 $-\dfrac{dc(N_2O_5)}{dt}=$______。

6. (5分) 反应$2A(g)+B(g) \longrightarrow Y(g)$的动力学方程为 $-\dfrac{dc_B}{dt}=k_Bc_A^{1.5}c_B^{0.5}$。今将 A 与 B 的摩尔比为2∶1的混合气体通入400 K 定容容器中，起始总压力为3.04 kPa，50 s 后，总压力变为2.03 kPa，则反应速率系数 $k_B=$______，$k_A=$______。

7. (11分) 电池 $Pb|PbSO_4(s)|H_2SO_4(1\ mol\cdot kg^{-1})|PbSO_4(s)|PbO_2$在298 K 时的标准电动势 $E^{\ominus}_{MF}=2.041$ V，并已知电池电动势与温度的关系为 $E_{MF}=(1.902+5.61\times10^{-5}T/K)$ V，法拉第常数 $F=96\ 480\ C\cdot mol^{-1}$。

(1) 写出电极反应和电池反应

正极反应：______

负极反应：______

电池反应：______

(2) 若1 mol $PbO_2$反应，则该电池反应在298 K 时的 $\Delta_rG_m=$______，$\Delta_rS_m=$______，$\Delta_rH_m=$______；

(3) 298 K 时，$b=1\ mol\cdot kg^{-1}$的 $H_2SO_4$水溶液中 $a(H_2SO_4)=$______，$\gamma_{\pm}=$______。

六、证明题 (6分)

(请将答案写在答题纸上)

试从 $p=-\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$ 出发，用统计热力学的方法证明，理想气体状态方程为 $pV_m=RT$。

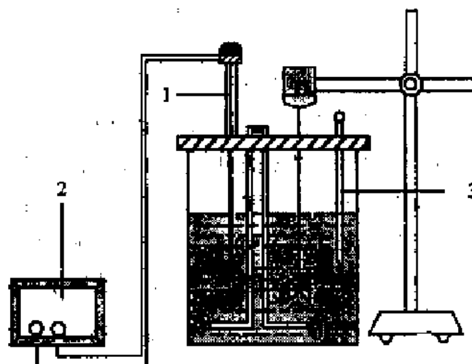
七、实验题 (8分) (统考生必答，单考生不答)

附图-27为恒温槽装置图

1. 写出下列部件名称：

1—______；2—______；3—______。

2. 恒温槽控制的反应温度有一个波动范围，波动范围越小，恒温槽的灵敏度越高。为了提高恒温槽的灵敏度，在设计恒温槽时，应尽量使选择的传热质热容要______，感温元件热容要______，用于加热传热质的加热器功率要______。(填"较大"或"较小")




附图-27

3. 在物理化学实验中，应用恒温槽技术的实验有______，______。

八、问答题 (8分) (单考生必答，统考生不答)

(请将答案写在答题纸上)

试说明物理吸附和化学吸附的主要区别。

# 大连理工大学二〇〇一年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题答案

一、判断题

1. × 2. × 3. √ 4. √ 5. √ 6. × 7. × 8. √ 9. √ 10. √

二、选择题

1. (1) 2. (4) 3. (3) 4. (2) 5. (3) 6. (4) 7. (1) 8. (1)

三、填空题

1. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)}$　$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)}$或$\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C(C\neq B)}$　$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C(C\neq B)}$

2. $-282.11\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$　3. $52.25\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$　4. 负　电泳

5. $<\ \frac{2\sigma}{r}$　6. 零级　$0.2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot h^{-1}}$　7. $0.008\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

8. $p_A^* = 36.90\ \mathrm{kPa}$　$p_B^* = 83.76\ \mathrm{kPa}$

四、画图读图题

(1) (2) (答案见第三章【典型例题】例5)。

五、计算填空题

1. $\frac{N_i}{N_j} = e^{-1} = 0.368$

2. $T = 373.15\ \mathrm{K}$, $p = 506\ \mathrm{Pa}$;　$T = 373\ \mathrm{K}$, $p = 500.9\ \mathrm{Pa}$

3. (答案见第六章【典型例题】例9)。

4. $p_2 = 115\ \mathrm{kPa}$; $T_2 = 226\ \mathrm{K}$; $\Delta U = -262\ \mathrm{J}$

5. (答案见第六章【典型例题】例23)。

6. (答案见第六章【典型例题】例5)。

7. (1) 正极反应：$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}) + 4H^+(2\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

负极反应：$Pb(s) + SO_4^{2-}(1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

电极反应：$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

(2) 298 K 时，$E = 1.9188\ \mathrm{V}$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 5.61\times10^{-5}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$

$\Delta_r G_m = -zFE = -370.27\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 10.83\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -367.04\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(3) $E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a(H_2SO_4)^2}$

$a\,(H_2SO_4)=8.58\times10^{-3}$

$a_{\pm}=a^{1/3}=0.20$

$\gamma_{\pm}=a_{\pm}\,b^{\ominus}/4^{1/3}b=0.1260$

六、证明题

$$p=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$A=-kT\ln Z$$

$$p=kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}=NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T}=NkT\,\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}V}$$

即 $$p=\frac{NkT}{V}$$

对于1 mol 气体，$N=L, k=R/L$，即 $pV_m=RT$

七、实验题

**1.** 1—触点温度计(感温元件)； 2—电子继电器； 3—温度计

**2.** 较大； 较小； 较小；

**3.** 温度对反应速率系数的影响； 浓度对反应速率的影响。或表面张力的测定； 乙醇粘度的测定等。

八、问答题

| 区别项目 | 吸附作用力 | 吸附分子层 | 吸附选择性 | 吸附热 |
|---|---|---|---|---|
| 物理吸附 | 分子间力 | 单或多分子层 | 无选择性 | 较小 |
| 化学吸附 | 化学键力 | 单分子层 | 有选择性 | 较大 |

## 推荐的备考参考书书目

1. 傅玉普主编，郝策，曹殿学编.《多媒体 CAI 物理化学》(第二版). 大连：大连理工大学出版社，2000.

2. 胡英主编，吕瑞东，刘国杰，叶汝强等编.《物理化学》(第四版). 北京：高等教育出版社，1999.

3. 李吕辉主编.《物理化学》(第二版). 北京：高等教育出版社，1994.

4. 宋世谟，王正烈，庄公惠修订.《物理化学》(第三版). 北京：高等教育出版社，1992.

5. 傅献彩，沈文霞，姚天扬编.《物理化学》(第四版). 北京：高等教育出版社，1992.

6. 傅玉普，林青松，曹殿学，等编.《物理化学解题指导》. 大连：大连理工大学出版社，1995.

7. 吕瑞东等编.《物理化学教学指南》. 上海：华东理工大学出版社，1998.

8. 李文斌主编.《物理化学解题指南》. 天津：天津大学出版社，1993.

9. 卫永祉，肖顺清编著.《物理化学复习引导》. 北京：科学出版社，1999年

10. 罗澄源等编.《物理化学实验》(第三版). 北京：高等教育出版社，1992.

11. 吴兆亮，蔺五正，杨国华，等编.《物理化学实验》. 山东：石油大学出版社，1990.

12. 大连理工大学. 基础化学实验中心编著.《基础化学实验》. 校内教材，1999年.

# 大连理工大学硕士生入学考试物理化学课程考试大纲(供参考)

1. 化学热力学基础

热力学的理论基础和方法;热力学基本概念;热与功;热力学第一定律;热力学第一定律在单纯 $p$、$V$、$T$ 变化过程中的应用;热力学第一定律在相变化过程中的应用;热力学第一定律在化学变化过程中的应用;热力学第一定律在节流过程中的应用;热力学第二定律;热力学第三定律及化学反应的熵变;亥姆霍兹函数与吉布斯函数;热力学函数的基本关系式。

2. 相平衡热力学

相平衡热力学;单组分系统的相平衡;混合物及溶液;偏摩尔量;化学势;气体的化学势;拉乌尔定律与亨利定律;理想液态混合物;理想稀溶液;稀溶液的依数性;真实液态混合物或真实溶液与活度。

3. 相平衡状态图

相律;单组分系统相图;双组分液态完全互溶系统的蒸汽压-组成图;双组分液态完全互溶系统的沸点-组成图;双组分液态完全不互溶系统的气、液平衡相图;双组分液态部分互溶系统的液、液及气、液平衡相图;双组分固态完全不互溶系统的固、液平衡相图,双组分固态完全互溶系统的固、液平衡相图;双组分固态部分互溶、液态完全互溶系统的液、固平衡相图;三组分系统相图。

4. 化学平衡热力学

化学平衡热力学;化学反应的标准平衡常数;计算化学反应标准平衡常数的热力学方法;化学反应标准平衡常数 $K^{\ominus}(T)$ 与温度的关系;各种因素对化学平衡移动的影响;理想气体和纯固体(或纯液体)反应的化学平衡;真实气体反应的化学平衡;液态混合物和溶液中反应的化学平衡;同时反应的化学平衡和耦合反应的化学平衡。

5. 统计热力学基础

统计热力学研究的内容和方法;系综;热力学量与正则配分函数的关系;独立子系统统计热力学的基本公式;分子配分函数;统计热力学对理想气体的应用;玻尔兹曼分布律。

6. 化学动力学基础

化学动力学研究的内容和方法;化学反应速率的定义;反应速率与浓度的关系;反应速率方程的建立方法;反应速率与温度的关系;反应机理与元反应;典型的复合反应;复合反应的近似处理法;链反应;催化剂对反应速率的影响;溶剂对

反应速率的影响;光对反应速率的影响;元反应的速率理论;微观反应动力学。

7. 界面层的热力学及动力学

界面现象研究的内容和方法;表面张力(比表面自由能);纯液体的表面现象;亚稳状态及新相生成;溶液界面上的吸附;固体表面上的吸附;多相催化反应动力学。

8. 胶体分散系统及粗分散系统

胶体系统的研究内容和方法;溶胶的制备及主要特征;溶胶的性质;溶胶的稳定性;电解质及高聚物对溶胶聚沉的影响;大分子溶液;粗分散系统。

9. 电解质溶液

电解质溶液研究内容和方法;电解质溶液的热力学性质;电解质溶液的导电性质。

10. 电化学系统的热力学及动力学

电化学系统与相间电势差;电池(原电池、化学电源及电解池);电化学系统热力学;电化学系统动力学。